



Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie.

Marc Ulrich

► To cite this version:

Marc Ulrich. Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie.. Géochimie. Université de Nouvelle Calédonie, 2010. Français. NNT : 2010NCAL0046 . tel-00509848

HAL Id: tel-00509848

<https://theses.hal.science/tel-00509848>

Submitted on 16 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE de DOCTORAT en co-direction entre :
L'UNIVERSITÉ de la NOUVELLE-CALEDONIE
et
L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER de GRENOBLE

Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie.

**Études pétrologiques, géochimiques et minéralogiques sur l'évolution d'une
ophiolite de sa formation à son altération.**



Marc ULRICH

Soutenue le 29 Avril 2010 devant un jury composé de :

C. Mével, *Rapporteur*, D.R CNRS à l'Institut Physique du Globe de Paris (France)
O. Müntener, *Rapporteur*, Professeur à l'Université de Lausanne (Suisse)
D. Cluzel, *Examineur*, Professeur à l'Université de la Nouvelle-Calédonie
D. Marquer, *Examineur*, Professeur à l'Université de Besançon (France)
C. Picard, *Directeur de thèse*, Professeur à l'Université de Besançon (France)
S. Guillot, *Directeur de thèse*, D.R CNRS à l'Université Grenoble I (France)

Remerciements

Il est de coutume dans les thèses, quelle que soit la discipline, de débiter par les remerciements. Celle-ci ne fera pas exception. Il est également vrai, même si cela est moins reconnu, que quelle que soit l'utilisation de la thèse par son lecteur (la "Science" ou l'aide à l'allumage du barbecue), cette partie correspond à la plus lue du manuscrit... En conséquence, elle est celle qui nécessite le plus d'application, car elle représente un juste rendu à toutes les personnes qui ont permis la réalisation de cette thèse (et aussi car le moindre oubli peut avoir des répercussions dramatiques sur le reste d'une vie sociale...). Tachons donc d'être compétent, au moins sur cette partie :

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs, Christian et Stéphane. Christian, merci de m'avoir si bien encadré durant ces trois années. Tu m'as laissé libre d'évoluer dans la direction souhaitée tout en étant présent lorsque j'en avais besoin, et ce malgré la distance Grenoble-Besançon et le fait que nous n'ayons appartenu au même laboratoire que durant environ 6 mois... Merci également de m'avoir permis de découvrir ce magnifique pays qu'est la Nouvelle-Calédonie. Stéphane, merci d'avoir accepté d'être mon directeur sur Grenoble. Tu m'as été d'une aide précieuse, même si je suis toujours incapable de faire des schémas d'obduction à l'échelle... Tu m'as également permis d'évoluer durant ces trois dernières années dans un environnement propice à l'épanouissement scientifique (c'est beau ça...), je veux bien sûr parler du LGCA... mais j'y reviendrai. Encore un grand merci à tous les deux, j'espère sincèrement que cette thèse marquera le début d'une collaboration longue et fructueuse.

Je remercie profondément mes rapporteurs Catherine Mével et Othmar Müntener ainsi que mes examinateurs Didier Marquer et Dominique Cluzel pour avoir accepté de lire et de juger mon travail. Merci en particulier pour la discussion ô combien intéressante lors de la soutenance. J'ai également une pensée pour Yves Lagabrielle, qui aurait dû faire partie des membres de ce jury. Je te souhaite le meilleur pour les années à venir, en espérant que le projet d'aller tous ensemble sur le terrain en Nouvelle-Calédonie pourra se réaliser dans un avenir pas si éloigné que cela...

Nombre de personnes de l'Université du "Caillou" ont eu un impact positif sur cette thèse, et particulièrement ceux du PPME, que je ne suis pas prêt d'oublier... Michel, merci d'avoir été présent à chaque fois que j'en ai eu besoin. Je n'ai pas souvenir d'un mail resté sans réponse de ta part, même lorsqu'il m'arrivait d'envoyer tardivement un ordre de

mission. Tu m'as énormément facilité la tâche lors de mes venues sur le territoire, et de nombreuses choses auraient été plus complexes à réaliser sans ton intervention. Dominique (le géologue, mon examinateur, vous comprendrez plus tard pourquoi il convient de préciser...), merci également pour ta présence et ta disponibilité. J'ai pu sans problème compter sur toi après le départ de Christian, et nos différentes excursions sur le terrain ont grandement contribué au bon déroulement de la thèse. Il y a encore beaucoup de choses à faire en géologie sur le Caillou, j'espère donc pouvoir continuer à travailler avec toi. Merci à Christine, LA géochimiste du labo, qui m'a fait me sentir moins seul au pays des miniers et autres géologues de terrain (même si elle travaille des fois sur les crevettes...). Et un tir groupé à tous les non-géologues du labo, qui contribuent néanmoins grandement à la bonne ambiance qui règne au PPME : Michaël, Peggy, Frédéric, Cyrille, Arnaud, Thierry, Philipson (tiens, un géologue!!!), Vincent, Thomas et Jean-Marc. Mention particulière à deux thésards du labo : Isa, notamment pour tout le travail qu'elle accomplit pour la reconnaissance du docteur en Nouvelle-Calédonie, et Dominique (alias Clark Kent, vous comprenez maintenant pourquoi il fallait préciser précédemment...), mon premier colloc' de bureau, pour sa bonne humeur permanente et sa dévotion à accompagner l'handicapé que j'étais il y a trois ans chez Gaston...

D'autres personnes non affiliées à l'Université et présentes en Nouvelle-Calédonie méritent également toute ma reconnaissance, à commencer par les responsables des sites miniers m'ayant facilité l'accès au terrain. Merci également à ceux qui m'ont accompagné sur ce même terrain : Ludovic Wenenina (site Koniambo) et Flo-de-Poum, qui explore désormais des terrains où règne le bonhomme Michelin (il y fait froid, hein...?!). Je remercie ensuite Marc-Antoine Audet, sans qui l'étude ainsi que l'échantillonnage du Koniambo n'auraient notamment pu être si complets. Merci également à Bernard Pelletier, pour ses échantillons de serpentines gracieusement prêtés "tardi-thèse" ainsi que pour nos discussions, qui m'ont permis de clarifier de nombreux points sur les problèmes de serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie. Merci enfin à Pierre Maurizot, qui a répondu présent à chacune de mes visites sur le territoire. En résumé, merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin en Nouvelle-Calédonie, l'accomplissement de cette thèse n'aurait pas été possible sans vous...

Un retour en Métropole s'impose, où je remercie tout d'abord l'ensemble des LGCAciens. Vous m'avez accueilli sans différence alors que je n'étais qu'un thésard "rapporté". Merci tout d'abord aux administratives, Claudine et Claudie, vous rendez les choses beaucoup plus faciles aux handicapés du formulaire que nous sommes. Merci à Christine Bigot, pour sa gestion de l'ED, et merci à Pascale Talour, qui part souvent en

Croisades à la recherche du papier caché. Merci également à Rodolphe, militant pro-Linux, qui lutte sans cesse pour le bon fonctionnement informatique d'un laboratoire où s'affrontent les pro-Mac et les pro-PC. Merci enfin à l'ensemble des étudiants (thésards et futurs thésards) du LGCA. Vous contribuez indéniablement à la bonne humeur caractéristique du labo!

Spéciale dédicace aux gens du couloir "géoch." (et pas seulement...): à l'ex directeur du LGCA, M. Olivier Vidal, pour les entraînements de volley et les parties de tennis qu'on a pu partager. À Clément, bien que nous partagions le même objet d'étude (horrible serpentine !), j'ai grandement apprécié nos conversations essentiellement basées sur le foot ! Merci à Nick pour sa faculté à transformer l'ensemble des papiers "franco-anglais" en un anglais lisible et compréhensible par d'autres personnes que l'auteur lui-même... À Catherine, pour l'ensemble de son œuvre sur cette thèse : je te dois la très grande majorité de mes connaissances en géochimie. À Alex, la nouvelle géochimiste "détritique" du labo. Tu es blonde, certes, mais tu t'en sors quand même pas trop mal... Merci pour les pauses café-thé (mes cafés et mes thés ! ;-P) qui m'ont particulièrement aidé à décompresser 5 min. durant la phase de rédaction. À Simio, M. le Roumain-pervers-pépère-j'me-casse-une-côte-en-éternuant... Merci de m'avoir à de nombreuses reprises échauffé au tennis. Et change ta raquette : elle est pour les jeunes ! À Carcaill', rappelle toi la moquette en peau de léopard de Davos, tu ne connaîtras plus jamais ça... de même qu'un concert de Metallica, ça reste inoubliable !

Voilà, je pense n'avoir oublié personne... Ah si, quelques vagues connaissances féminines qui ont partagé mon quotidien au labo depuis 3 ans : je crois qu'elles s'appelaient Marion et Sacha... ou Shasa, je ne sais plus très bien... À Ion-ion, tout d'abord, dit également mini-Cat (n'y voyez nullement un rapport avec un petit chat...), merci pour ta bonne humeur quotidienne, ta gentillesse, ton investissement pour la Laitue, et tes lunettes à la "Chips". Je suis sûr que tu réussiras à résoudre ton problème avec l'alcool... ;-P. Quant à Shasa, fille joyeuse à la chevelure suspecte et à la faculté de déconcentration hors-norme, merci de rester tel que tu es. Ça a été un réel bonheur de partager ce bureau 310 avec vous. Je n'aurais pu rêver meilleurs colloc'. Et en plus, deux filles...

Un rapide détour sur Brest, où je souhaite remercier Christophe Hémond, pour m'avoir lancé dans la géochimie lors de mon M2, m'avoir aidé par la suite à trouver cette thèse et m'avoir permis de participer à la mission océanographique GEISEIR dans les Quarantièmes Rugissants, durant laquelle j'ai eu la chance de pouvoir transporter des têtes de WaxCore de 25kg à "pas d'heure" avec une mer très calme... J'espère avoir encore

de nombreuses collaborations avec toi ! Merci également à Claire Bassoullet, pour m'avoir si bien enseigner les bases de manip' en salle blanche.

Et maintenant, sans transition, la partie "amis"... On y va en bloc : À Seb (le Michael Jackson blanc, pléonasme !) et Aurélie l'avocate-tenniswoman-copine-de-machérie, merci à tous les deux pour les nombreuses soirées souvent à "l'arrache" que l'on a pu se faire tous les quatre. C'est chouette de vous avoir comme amis. À Stéphanie et Simon, merci d'avoir été nos premiers voisins à Grenoble, ce qui nous a permis de nombreux abus, sans avoir à conduire derrière ! À Julie, Antoine, "Jojo-Simon" et Lola, toute la p'tite famille quoi !, c'est également super de vous avoir à nos côtés, bien au-delà de l'aspect kiné... ! À Eva et mon super pote Manu (Aller l'Allemagne !), ainsi qu'à leur 3 petits, Matéo, Océane (Vuvuzela) et celle que j'appellerai "la dernière petite qu'a pas encore de nom puisqu'elle n'est pas encore née". Merci du fond du cœur car c'est en grande partie grâce à vous qu'on se sent si bien entouré sur GreGre. Manu, c'est également grâce à toi que je dois ma folie des Mac (à mort les PC!), mes progrès en musique (les 3 premières notes de Nothing Else Matters à la gratte, celles dont on n'a pas besoin de la main gauche pour jouer...), et ma surconsommation de CC qui font tant de mal à mon estomac ulcéré. Merci mon pote ! Merci également à tout le petit groupe de musicos/instit' qui gravite autour : Emilie, Vincent et leurs petits, Camille et Jeanne (et sa mèche improbable), Claire et Mathieu et leurs petits jumeaux, Sienna et Maxime.

Merci à mes amis de toujours, premiers potes de fac, Carole & Seb, Cécile & Simon, Angie & Johan... Bien qu'on se voit moins souvent, vous restez toujours très présents et c'est chouette (comme l'oiseau nocturne... ok, je sors !). Pour finir, une pensée pour tout le petit groupe qui a rythmé mon quotidien lors de mon premier voyage en Nouvelle Calédonie : Julien (mon premier colloc'), Nico-de-Thio, Raph, Willy, Alex, Ben, Sabine, Claire, Tiluc et Mae. C'est grâce à vous que j'ai pu aussi bien découvrir le Caillou.

Cette série de remerciements se termine naturellement par le plus important : la famille, à commencer par ceux sans qui je n'aurais jamais pu arriver jusque là : mes parents. Merci de m'avoir soutenu aussi bien moralement que financièrement et de m'avoir laissé poursuivre dans ma voie sans vous poser de question... même s'il peut paraître étrange qu'un de ses enfants se passionne pour les cailloux ! Merci également à ma sœur, première colocataire durant mes études à La Rochelle. Merci d'avoir cassé mes affaires étant petite ! Je te souhaite le meilleur dans ta vie. Fabien, merci de prendre soin d'elle (t'as plutôt intérêt...). Merci à mes grands-parents, pour leur gentillesse et leur présence. J'espère vous garder le plus longtemps possible à mes côtés. Merci enfin à Bruno,

mon tonton chercheur, pour tous ses conseils sur ce monde pas toujours facile à appréhender. Et merci à l'ensemble de ma famille, malheureusement trop nombreuse pour être listée ici et risquer malencontreusement d'oublier quelqu'un.

Merci également à ma nouvelle famille, fusse-t-elle hypothétique et potentielle... À Odile et Jean-Marie, les plus chouettes des Beaux-Parents que j'ai connu (même si je n'ai connu qu'eux). À Emilie et Rodolphe et le petit à venir. Je vous souhaite plein de bonheur, même si c'est une fille (et c'est une possibilité non négligeable Rodolphe !). À Benoît, tu nous manques...

Et enfin, the last but not the least, à Clémence, alias MiniMoi. Tu partages ma vie depuis sept ans maintenant, allant jusqu'à braver le froid Clermontois et la pluie Brestoïse... Pour tout ça et les années à venir, un simple merci n'est clairement pas suffisant. J'espère simplement pouvoir partager ta vie encore de nombreuses années.

À tous, Merci !

Table des Matières

<u>Introduction générale</u>	<u>7</u>
<u>Chapitre I: Contexte géologique</u>	<u>15</u>
I.1. Généralités.	17
I.2. Les unités géologiques de la Nouvelle-Calédonie: témoins de l'évolution géodynamique du Sud-Ouest Pacifique.	19
<u>Chapitre II: Protocoles chimiques</u>	<u>27</u>
II.1. Protocole d'analyse des éléments majeurs.	29
II.2. Accurate REE measurement by ICP-MS after ion exchange separation. Application to ultra-depleted samples.	30
<i>Abstract.</i>	31
<i>II.2-1. Introduction.</i>	31
<i>II.2-2. Experimental.</i>	32
<i>II.2-3. Results and discussion.</i>	36
<i>Conclusions.</i>	44
<i>References</i>	45
<u>Chapitre III: Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: the New Caledonia Ophiolite</u>	<u>47</u>
Abstract.	50
III.1. Introduction.	51
III.2. Geological setting and petrologic description.	52
<i>III.2-1. The magmatic Poya terrane.</i>	54
<i>III.2-2. The New Caledonian Ultramafic Nappe.</i>	55
<i>III.2-2.1. The Massif du Sud.</i>	55
<i>III.2-2.2. The Koniambo massif.</i>	56
<i>III.2-2.3. The Tiebaghi massif and the Poum massif</i>	57

III.3. Geochemical data	58
<i>III.3-1. Major elements.</i>	59
<i>III.3-2. Whole rock rare earth elements.</i>	60
<i>III.3-3. Spinel.</i>	61
<i>III.3-4. Rare earth elements in clinopyroxene</i>	62
III.4. Discussion	63
<i>III.4-1. Effects of serpentinization.</i>	63
<i>III.4-2. Origin of the protoliths.</i>	64
<i>III.4-3. Evaluation of partial melting degrees.</i>	65
<i>III.4-4. LREE re-enrichment and link with the Poya terrane.</i>	67
<i>III.4-5. Implications of the geochemical model for the geodynamical constraints.</i>	71
III.5. Conclusions	74
References	75

Chapitre IV: Généralités sur les serpentines **83**

IV.1. Les phyllosilicates.	85
IV.2. Les serpentines.	87
<i>IV.2-1. La lizardite.</i>	88
<i>IV.2-2. Le chrysotile.</i>	89
<i>IV.2-3. L'antigorite.</i>	90
IV.3. Méthodes d'identification des polymorphes de serpentines.	91
<i>IV.3-1. Microscopie optique.</i>	91
<i>IV.3-2. La Microscopie Électronique à Transmission (MET)</i>	93
<i>IV.3-3. La spectrométrie Raman.</i>	95

IV.4. Phases minérales associées à la serpentine.	96
IV.5. Stabilité des serpentines.	98
IV.6. Contexte de serpentinisation.	102
<i>IV.6-1. La serpentinisation en contexte d'accrétion océanique.</i>	103
<i>IV.6-2. La serpentinisation en contexte de subduction.</i>	104
Chapitre V: La serpentinisation en Nouvelle-Calédonie	107
V.1. Localisation des zones d'étude et d'échantillonnage.	109
V.2. La serpentinisation dans la partie supérieure des massifs.	111
<i>V.2-1. Description macroscopique.</i>	111
<i>V.2-2. Description microscopique.</i>	112
V.3. La serpentinisation dans la semelle ophiolitique.	113
<i>V.3-1. Description macroscopique.</i>	113
<i>V.3-2. Description microscopique.</i>	116
V.4. Les autres phases minérales de la semelle serpentineuse.	118
V.5. Problématique de la serpentinisation en Nouvelle-Calédonie.	119
Chapitre VI: Caractérisation minéralogique et géochimique des serpentinites	121
VI.1 Présentation des méthodes analytiques.	123
<i>VI.1-1. Les analyses Raman.</i>	123
<i>VI.1-2. Les analyses géochimiques.</i>	124
<i>VI.1-3. La cartographie par microfluorescence X.</i>	125
VI.2. Résultats.	130
<i>VI.2-1. Les analyses Raman.</i>	130
<i>VI.2-2. La géochimie.</i>	138
<i>VI.2-3. La cartographie par microfluorescence X.</i>	142

VI.2-4 Résumé des résultats.	151
VI.3. Discussion.	152
VI.3-1. La serpentinisation à la ride.	152
VI.3-2. La serpentinisation dans l'avant-arc (contexte supra-subductif).	156
VI.3-3. L'origine de l'antigorite dans la semelle serpentineuse.	158
VI.3-4. La formation du chrysotile durant l'obduction.	162
VI.3-5. Altération post-obduction des serpentinites.	164
VI.4. Conclusions.	175
Synthèse, Conclusions et Perspectives.	177
Bibliographie	189
Annexes	213

Introduction générale

Le terme "ophiolite" a été utilisé pour la première fois au tout début du 19^{ème} siècle par Brongniard (1813) pour caractériser les serpentinites dans les roches mélangées. Ce terme fut par la suite utilisé plus généralement pour caractériser les "roches vertes", c'est-à-dire les roches magmatiques basiques et ultrabasiques, plus ou moins serpentinisées et métamorphisées, affleurant dans les chaînes alpines (*e.g.* Brongniard, 1821). Les premières études, avant la découverte de la tectonique des plaques, considéraient le développement des ophiolites comme des intrusions *in situ* de type magmatique au sein des géosynclinaux. Le lien génétique entre les péridotites mantelliques et les roches volcaniques et plutoniques n'était pas établi, et l'origine des roches ultrabasiques serpentinisées dans les ceintures orogéniques était sujet à débat (*e.g.* Benson, 1926; Bowen, 1927; Steinmann, 1927; Hess, 1955). En parallèle du développement de la théorie de la tectonique des plaques, la reconnaissance (1) des complexes de dykes, (2) d'une unité mantellique réfractaire représentée par les péridotites, (3) de chambres magmatiques fossiles au sein des séquences plutoniques ou encore (4) du caractère allochtone des ophiolites, est à l'origine de l'analogie ophiolite/croûte océanique dans le milieu des années 1960 (*e.g.* Thayer, 1967). Cette analogie est confirmée en 1972 par la Penrose Conference sur les ophiolites durant laquelle les participants, basés sur les différentes études de terrain réalisées principalement aux États-Unis et en Europe, aboutissent à la définition suivante:

Ophiolite refers to a distinctive assemblage of mafic to ultramafic rocks. It should not be used as a rock name or as a lithologic unit in mapping. In a completely developed ophiolite, the rock types occur in the following sequence, starting from the bottom and working up:

- **Ultramafic complex**, consisting of variable proportions of harzburgite, lherzolite and dunite, usually with a metamorphic tectonic fabric (more or less serpentized);
- **Gabbroic complex**, ordinarily with cumulus textures commonly containing cumulus peridotites and pyroxenites and usually less deformed than the ultramafic complex;
- **Mafic sheeted dike complex**;
- **Mafic volcanic complex**, commonly pillowed.
- Associated rock types include (1) an overlying sedimentary section typically including ribbon cherts, thin shale interbeds, and minor limestones; (2) podiform bodies of chromite generally associated with dunite; and (3) sodic felsic intrusive and extrusive rocks.

Faulted contacts between mappable units are common. Whole sections may be missing. An ophiolite may be incomplete, dismembered, or metamorphosed ophiolite. Although ophiolite generally is interpreted to be oceanic crust and upper mantle, the use of the term should be independent of its supposed origin. (Anonymous, 1972, repris dans Dilek, 2003)

Selon cette définition, les ophiolites sont représentatives d'anciennes dorsales océaniques. Les travaux de Boudier et Nicolas (1985) suggèrent que les ophiolites peuvent être classer en deux grands types: le type HOT (Harzburgite Ophiolite Type), caractérisant les ophiolites formées dans les dorsales rapides (vitesse d'expansion $> 2\text{-}3 \text{ cm.an}^{-1}$); et le type LOT (Lherzolite Ophiolite Type), caractérisant les ophiolites formées dans les dorsales lentes et

ultralentes (vitesse d'expansion $< 2 \text{ cm.an}^{-1}$). Cependant, le développement des études pétro-géochimiques appliquées aux ophiolites à partir des années 1980 montrent que dans de nombreux cas, les produits magmatiques associés aux péridotites présentent des affinités d'arc, suggérant donc une évolution en contexte supra-subductif (*e.g.* Pearce *et al.*, 1984; Rautenschlein *et al.*, 1985; Taylor et Nesbitt, 1988; Smellie *et al.*, 1995; Varfalvy *et al.*, 1996; Bédard, 1999). De ce fait, associer l'origine des ophiolites uniquement à un environnement de ride océanique, tel que le suggérait la définition de la Penrose Conference, n'était plus réaliste, Pearce (2003) démontrant même que les ophiolites de type supra-subductif étaient les plus nombreuses à la surface du globe.

Aujourd'hui, une ophiolite, qu'elle soit complète ou non et quelle que soit son origine (*i.e.* accréction ou convergence), est généralement définie comme un ensemble de roches ultrabasiques, basiques et sédimentaires représentatif de la lithosphère océanique. En ce sens, l'étude des ophiolite représente une opportunité unique d'étudier les processus à la fois physiques et chimiques affectant le manteau supérieur en contexte de ride océanique comme en environnement supra-subductif.

Situé dans le Sud-Ouest Pacifique, à environ 2.000 km à l'Est de l'Australie, la Nouvelle-Calédonie est composée d'un ensemble d'unités magmatiques, métamorphiques et sédimentaires traduisant l'activité géodynamique de la région du Permien jusqu'à l'actuel (*e.g.* Cluzel *et al.*, 1994; Cluzel *et al.*, 2001). Parmi ces différentes unités, quatre se sont mises en place à l'Éocène durant le grand épisode de convergence, à l'origine notamment de la fermeture du bassin Sud-Loyauté (Cluzel *et al.*, 2001; Whattam *et al.*, 2008). Il s'agit de: (1) l'unité magmatique de Poya, principalement observée le long de la côte Ouest (Cluzel *et al.*, 1997; Eissen *et al.*, 1998; Cluzel *et al.*, 2001); (2 et 3) les deux unités métamorphiques du Diahot et de Pouébo localisées au nord-est de l'île (Clarke *et al.*, 1977; Cluzel *et al.*, 2001; Fitzherbert *et al.*, 2003; 2004; 2005; Potel *et al.* 2006); et (4) la nappe des péridotites, recouvrant peu ou prou les précédentes unités.

L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie correspond à un vaste complexe ultrabasique (Avias, 1967; Prinzhofer, 1981; Collot *et al.*, 1987), encore partiellement connecté à l'actuel plancher océanique du bassin Sud Loyauté à l'est de l'île. L'ophiolite est composée d'un massif principal au Sud de l'île (le grand Massif du Sud) et de petites klippes localisées le long de la côte Ouest. Les péridotites composant cette ophiolite sont majoritairement de nature harzburgitique, à l'exception des massifs les plus au nord, également composés de lherzolites. A l'exception de quelques cumulats décrits dans le Massif du Sud, la partie crustale de

l'ophiolite est totalement absente (Avias, 1967; Paris, 1981; Prinzhofer, 1981). Enfin, quelle que soit leur nature, ces roches sont généralement serpentinisées. Cette serpentinisation est partielle dans la partie haute des massifs, et totale à la base (Orloff, 1968).

Au début de cette étude, plusieurs questions restaient en suspens. En effet, l'absence de couverture basaltique sur la nappe ophiolitique a très vite posé la question de son lien éventuel avec l'unité magmatique sous-jacente de Poya. Cluzel *et al.* (1997; 2001) et Eissen *et al.* (1998) ont montré que l'unité de Poya correspondait à la croûte océanique formée dans le bassin Sud Loyauté durant son ouverture du Crétacé Supérieur au Paléocène. Cluzel *et al.* (2001) suggèrent également que la nappe ophiolitique représentait la lithosphère océanique du bassin des Loyauté obductée à l'Éocène. Cependant, malgré le fait qu'elles se soient formées dans le même bassin, Eissen *et al.* (1998) démontrent que l'unité de Poya et la nappe ophiolitique ne sont pas liées génétiquement. D'après ces résultats, trois questions se posent: (1) Quel était le résidu mantellique à l'équilibre avec les basaltes de Poya ? (2) Quel était le liquide magmatique à l'équilibre avec les péridotites ? (3) Quel était le positionnement de ces unités dans le bassin Sud Loyauté ?

L'origine des lherzolites est également sujet à discussion. Celles-ci ont été relativement peu étudiées, comparé à l'étude des harzburgites. Nicolas et Dupuy (1984) suggèrent d'après une étude principalement minéralogique que les lherzolites seraient issues d'une refertilisation des harzburgites par la circulation tardive de liquides magmatiques. En revanche, pour Prinzhofer et Allègre (1985), les lherzolites représenteraient l'étape transitoire d'un processus de fusion à la ride commençant dans le domaine à grenat pour se terminer dans le domaine à spinelle, aboutissant à la formation des harzburgites. Ce modèle, bien que satisfaisant d'un point de vue mathématique, a cependant été rejeté par Niu (2004), considérant qu'une telle fusion n'était pas réaliste.

Parallèlement à ces processus magmatiques, les péridotites ont subi une forte serpentinisation. Celle-ci affecte particulièrement les péridotites à la base de l'ophiolite où la serpentinisation est totale (Orloff, 1968), et où plusieurs épisodes de serpentinisation sont mis en évidence (Dubacq, 2005; Audet, 2008). En plus de la serpentinisation, les travaux de Trescasses (1969; 1973), Dubacq (2005) et Audet (2008) montrent que la base de l'ophiolite (la semelle serpentineuse) est affectée par la formation de grandes quantités de magnésite associées à des circulations de silices. Ces serpentinites ont également des compositions chimiques différentes comparées aux péridotites de la partie haute de l'ophiolite (Dubacq, 2005; Audet, 2008). L'origine de ces phénomènes affectant la semelle serpentineuse, bien que

supposée supergène (Trescasses, 1973; Dubacq, 2005; Audet, 2008), n'est pas clairement démontrée.

Basée sur une approche à la fois pétrologique, géochimique et minéralogique, l'objectif de cette étude est dans un premier temps de déterminer l'origine de l'ophiolite ainsi que la nature des processus magmatiques dont résultent la diversité des péridotites (harzburgites et lherzolites). L'association de l'unité magmatique de Poya avec la nappe des péridotite est également discutée.

Dans un deuxième temps, l'étude s'est focalisée sur les processus de serpentinitisation affectant l'ophiolite, avec pour objectif d'identifier les différentes variétés de serpentines ayant cristallisé et de les relier à un environnement géodynamique.

Parallèlement à cette étude, des travaux ont été menés sur les formations de magnésite et la silicification affectant la semelle de l'ophiolite, afin d'en déterminer l'origine.

Enfin, les techniques analytiques développées durant cette thèse pour contraindre au mieux les différents processus sont présentées et discutées.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres:

Le premier chapitre présente le contexte géologique de la zone d'étude, Nouvelle-Calédonie, au travers d'une synthèse bibliographique récapitulant l'état actuel des connaissances géologiques.

Le second chapitre présente la méthode d'analyse des terres rares à ultra-basses teneurs développée durant la thèse pour l'analyse précise de leur concentration dans les péridotites puis les serpentinites de la Nouvelle-Calédonie (article Ulrich *et al.*, soumis à *Geostandards and Geoanalytical Research*).

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude pétro-géochimique menée sur les péridotites (article Ulrich *et al.*, 2010, publié dans *Lithos*).

Le quatrième chapitre présente de façon assez générale les serpentines, minéraux constitutifs des serpentinites. Cette section introduit les microstructures des différentes variétés de serpentines, leur champ de stabilité pression-température ainsi que quelques contextes géodynamiques dans lesquels ces serpentines se forment.

Le cinquième chapitre présente une description de la serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie ainsi que différents faciès minéralogiques, associés ou non aux serpentines. Ce chapitre introduit également la problématique traitée dans le chapitre suivant.

Le sixième et dernier chapitre présente les résultats des travaux menés sur la caractérisation minéralogique et géochimique des serpentinites de Nouvelle-Calédonie.

Au terme de ce manuscrit, une synthèse sera présentée afin de souligner les résultats obtenus par cette étude et de proposer des perspectives à l'étude de l'ophiolite en Nouvelle-Calédonie.

Chapitre I: Contexte géologique

I.1. Généralités.

La Nouvelle-Calédonie est un archipel d'Océanie situé dans le sud-ouest Pacifique à ~1.500 km à l'est de l'Australie et à ~2.000 km au nord de la Nouvelle-Zélande (fig. I.1). Avec une superficie de 18.575 km², elle représente la troisième plus grande île du sud-ouest Pacifique, après la Papouasie Nouvelle-Guinée et la Nouvelle-Zélande.

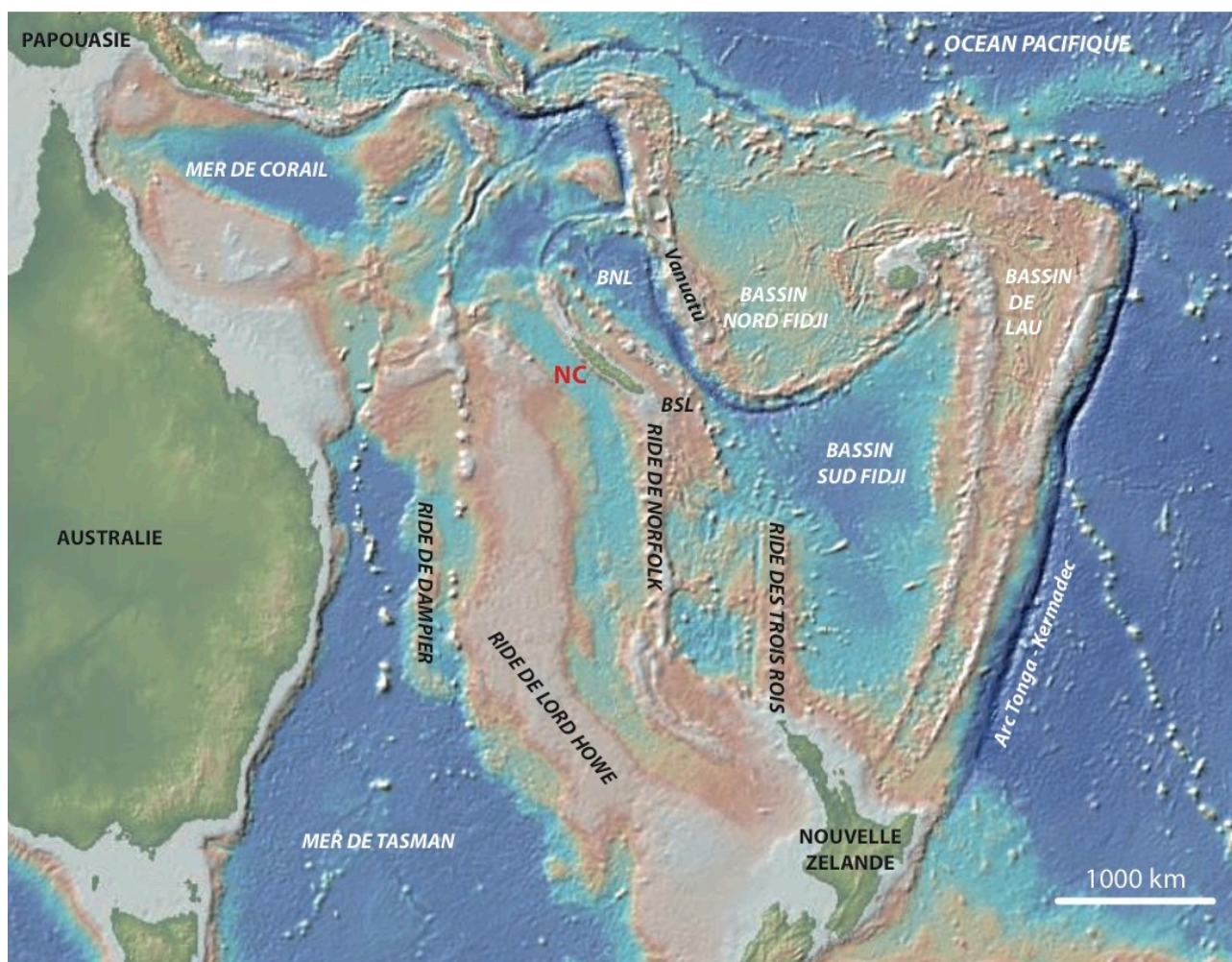


Figure I.1: Carte de localisation de la Nouvelle-Calédonie ainsi que des principales structures géologiques émergées ou immergées dans le Sud-Ouest Pacifique (tirée du logiciel *GeomapApp*®). NC: Nouvelle-Calédonie; BSL: Bassin Sud-Loyauté; BNL: Bassin Nord-Loyauté.

Collectivité territoriale de Mélanésie rattachée à la France (dont elle est séparée de plus de 20.000 km) et créée par l'accord de Nouméa (5 mai 1998), la Nouvelle-Calédonie est un ancien Territoire d'Outre Mer (TOM), aujourd'hui considérée comme un Pays d'Outre Mer (POM). Elle est dite *sui generis* ("de son propre genre"), car elle possède un statut particulier, différent des autres collectivités d'outre-mer. Néanmoins, un référendum local portant sur son indépendance ou son maintien au sein de la République française est prévu entre 2014 et 2019.

L'île principale, la Grande Terre, est divisée en deux provinces: la Province Sud, dont la capitale est la ville de Nouméa (également la capitale au sens strict), et la Province Nord, ayant pour capitale la ville de Koné, située à 270 km au nord-ouest de Nouméa. Une troisième Province, où Province des Loyauté, regroupe les Iles Loyauté.

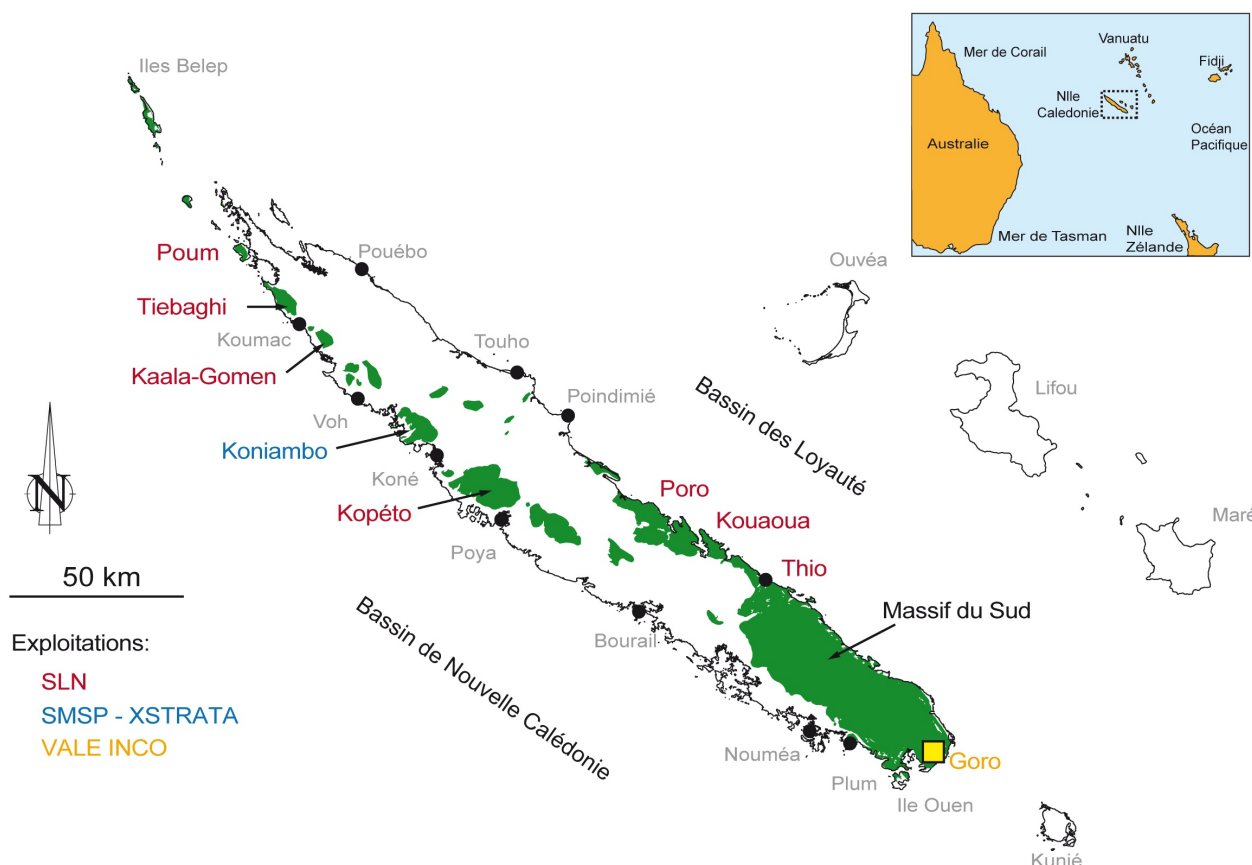


Figure I.2: Carte de localisation des principales villes de la Nouvelle-Calédonie. Sont également présentés les massifs ultrabasiques (en vert) répartis entre les différentes sociétés d'exploitation du nickel.

La Nouvelle-Calédonie regroupe un chapelet d'îles et d'îlots comprenant la Grande Terre (correspondant à l'île principale, 400 km de long sur 50 km de large), les quatre îles Loyauté (Ouvéa, Lifou, Tiga et Maré, à l'est de la Grande Terre), les îles Belep et l'île des Pins (respectivement à l'extrémité nord et sud de la Grande Terre), ainsi que quelques îlots plus éloignés (fig. I.2). L'île de la Grande Terre est montagneuse, constituée de reliefs élevés (Mont Panié: 1.628 m; Mont Humboldt: 1.618 m). La Chaîne Centrale sépare la côte Est luxuriante au climat tropical humide (côte face aux Alizés) de la côte Ouest plus sèche et caractérisée par de larges plaines. La Nouvelle Calédonie est ceinturée de récifs, le lagon néo-calédonien constituant la deuxième plus grande barrière corallienne continue du monde après celle de l'Australie. Une grande partie de ce récif corallien a été ajoutée le 7 juillet 2008 à la liste du Patrimoine mondial de l'UNESCO.

La Nouvelle-Calédonie est également connue pour ces gisements de nickel. Quatrième producteur mondial (après la Russie, le Canada et l'Indonésie), la Nouvelle-Calédonie contient approximativement un tiers des réserves mondiales connues de nickel, exclusivement dans des gisements de type latéritique sur des roches ultramafiques. Principalement quatre sociétés se partagent l'exploitation des différents gisements. La Société Le Nickel (SLN) est le mineur historique de l'île: l'usine pyrométallurgique de Doniambo à Nouméa fonctionne depuis 1910. Cette société est également le producteur principal (62.000 t de nickel métal en 2008). L'extraction, principalement de minerai saprolitique est faite à partir des secteurs miniers de Thio, Kouaoua, Népoui Kopéto, Kaala-Gomen (ou Etoile du Nord), Tiébaghi et plus récemment Poum (année 2007), qui sont répartis sur l'ensemble du territoire calédonien (fig. I. 2). À proximité de Koné, le Massif de Koniambo doit être prochainement exploité par la Société Minière du Sud Pacifique (SMSP), associée au groupe minier suisse Xstrata (anciennement Falconbridge). Le massif du Koniambo est actuellement le plus grand gisement exploité de nickel au monde. Le projet Koniambo, encore appelé "projet Nord" ou "Usine du Nord", a pour objectif de créer une unité de production de ferronickel, également par pyrométallurgie, d'une capacité de 60.000 t.an⁻¹. Enfin, le projet minier de Goro, situé à l'extrémité méridionale de l'île, est exploité par la société Vale Inco. En construction depuis 2005, l'usine démarre progressivement son exploitation en 2010, utilisant cette fois un procédé hydrométallurgique. A pleine capacité, l'usine aura un rendement similaire à celle du Koniambo en terme de nickel (~ 60.000 t.an⁻¹) et produira de 4.600 à 5.500 t.an⁻¹ de cobalt.

I.2. Les unités géologiques de la Nouvelle-Calédonie: témoins de l'évolution géodynamique du Sud-Ouest Pacifique.

Comme l'atteste la figure I.1, le Sud-Ouest Pacifique est une zone géodynamique très complexe, composée d'un ensemble de bassins marginaux, de rides continentales et d'arcs insulaires. Dans ce système, la Nouvelle-Calédonie constitue un segment émergé de la ride de Norfolk, entouré par les bassins de Nouvelle-Calédonie (côte Ouest) et des Loyauté (côte Est). Depuis plusieurs décennies, la Nouvelle-Calédonie a fait l'objet de nombreuses études géologiques détaillées (*e.g.* Paris, 1981; Cluzel *et al.*, 1994; 1997; 2001; Cluzel et Meffre, 2002). Ces études ont montré que la Nouvelle-Calédonie est composée d'une mosaïque d'unités continentales et ophiolitiques pouvant être regroupées sous deux ensembles distincts, chacun caractérisant un événement tectonique majeur: (1) un ensemble Permo-Jurassique corrélé à l'orogénèse Rangitata de Nouvelle-Zélande (Paris, 1980; Cluzel *et al.*, 1994) et (2) un ensemble

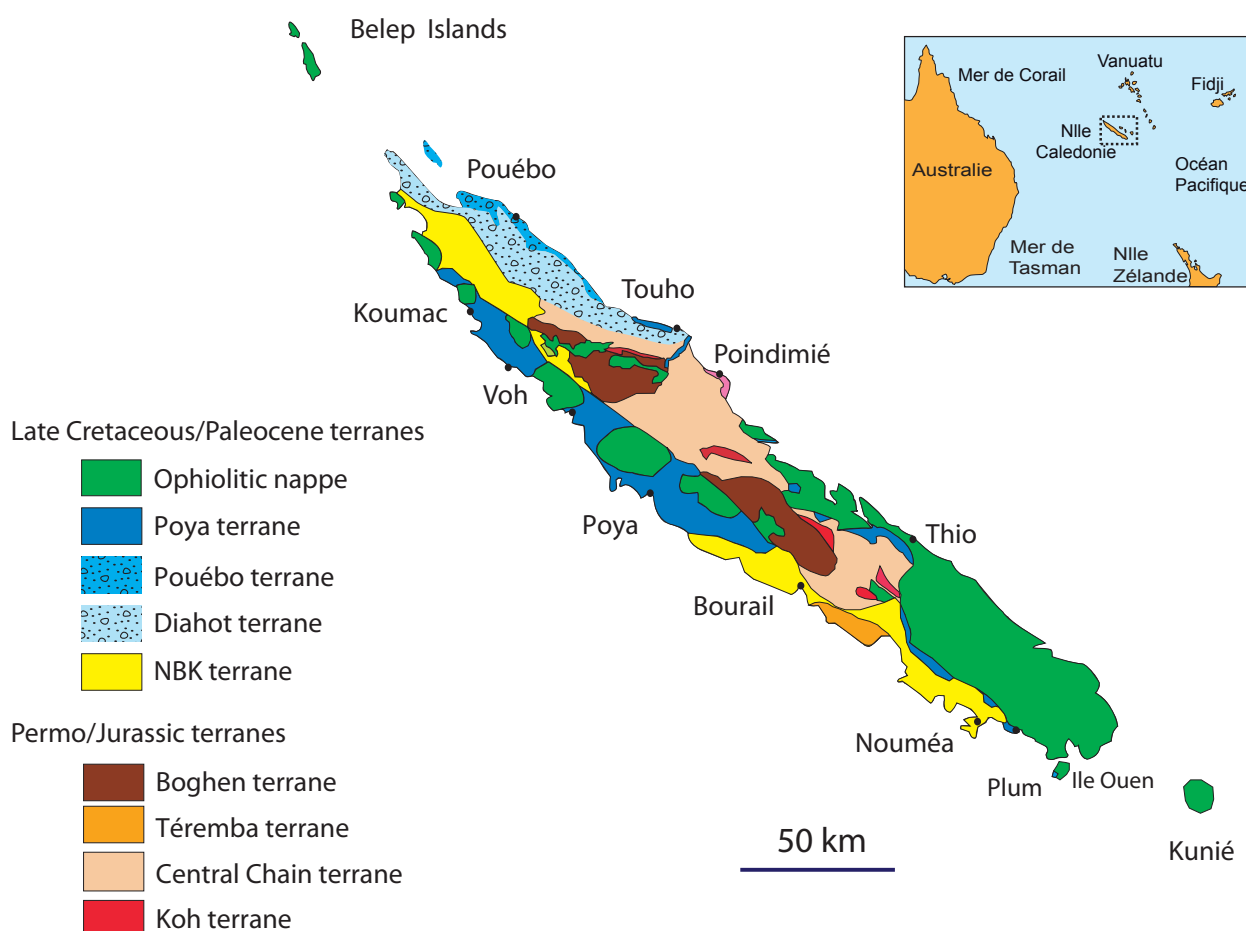


Figure I.3: Carte géologique simplifiée montrant les différentes unités formées durant le cycle orogénique Rangitata (unités Permo-Jurassique) et durant le cycle néo-calédonien (unités Crétacé supérieur-Éocène) composant la Nouvelle-Calédonie (d'après Cluzel *et al.* 1994).

Crétacé supérieur-Paléocène associé à l'ouverture des bassins marginaux puis à la convergence Éocène (Cluzel *et al.*, 1994; 2001).

Paris (1981) puis Cluzel *et al.* (1994) ont décrit neuf unités majeures composant la Nouvelle-Calédonie (fig. I.3):

L'Ensemble Permo-Jurassique.

- l'Unité de Koh: Il s'agit d'une ophiolite démembrée, d'âge permien (Carbonifère supérieur), née d'un bassin d'avant-arc. Cette unité est composée à l'essentiel d'un assemblage volcano-sédimentaires de gabbros, de basaltes tholéiitiques à affinité d'arc, de boninites et de tufs volcaniques (Meffre *et al.*, 1996; Aitchison *et al.*, 1998).
- l'Unité de la Chaîne Centrale: Elle correspond à un assemblage volcano-sédimentaire d'âge Trias moyen à Jurassique supérieur en grande partie composé de

tufs à affinité d'arc, métamorphisé à haute pression et basse température (Guérangé et al., 1975; Paris et Lille, 1977).

- l'Unité de Téremba: Située dans la baie de St-Vincent, sur le site du baigne de Téremba, à l'ouest de la commune de La Foa, cette unité de faible extension est composée d'un assemblage volcano-sédimentaire d'arc d'âge Permien recouvert en discordance par des sédiments du Trias (Paris, 1981; Campbell *et al.*, 1985).
- l'Unité de la Boghen: Elle se compose de deux massifs principaux, Boghen et Ouengo-Netchaot, associés à de plus petits massifs n'excédant pas le kilomètre. Initialement interprétée comme post-Jurassique associée à la Chaîne Centrale (Guérangé et al., 1975; Paris et Lille, 1977), puis comme anté-permienne (Paris, 1981), cette unité est majoritairement composée de metabasites, de volcano-clastites et de sédiments. Les datations effectuées sur les zircons détritiques par Cluzel et Meffre (2002) montrent que cette unité est en réalité datée du Lias.

L'ensemble de ces unités ont plus ou moins leur équivalence en Nouvelle-Zélande (Aitchison *et al.*, 1998). Cluzel et Meffre (2002) suggèrent que l'ensemble des ces unités seraient associées à la subduction active à l'Est du Gondwana au Jurassique (fig. I.4). Suivant cette interprétation, l'ophiolite de Koh correspondrait à un fragment de bassin océanique piégé en position d'avant-arc, sur lequel sont déposés les sédiments volcaniques issus de

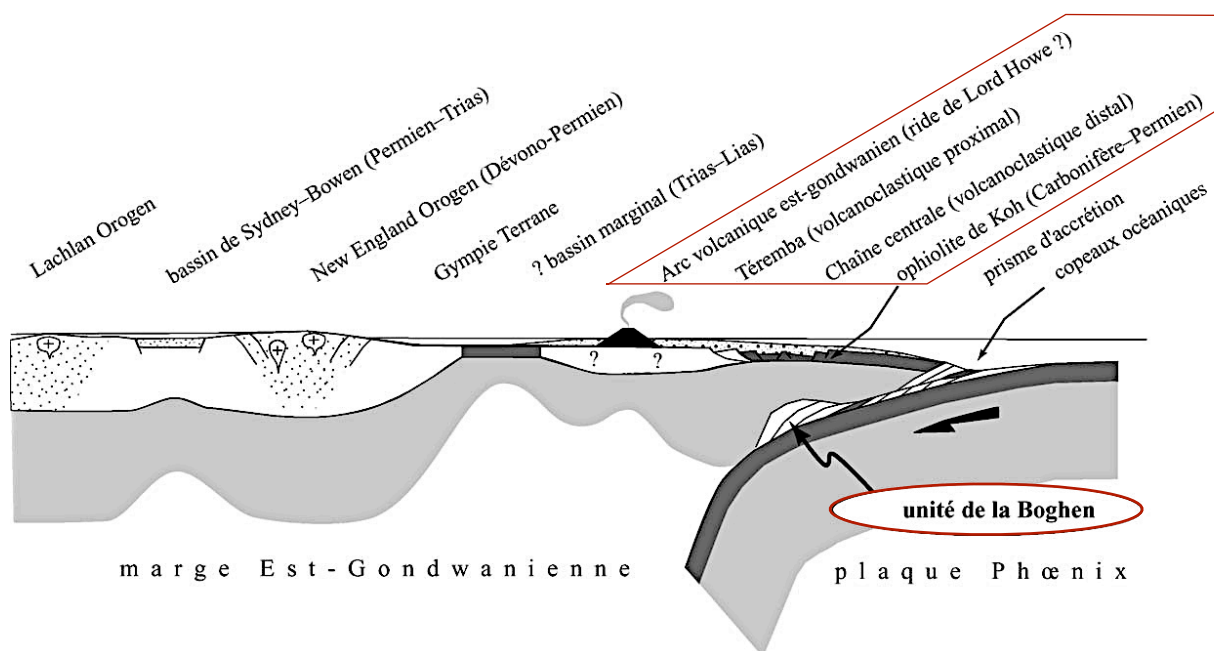


Figure I.4: Reconstitution de la marge active Est-Gondwaniennne au Jurassique proposée par Cluzel et Meffre (2002). L'ophiolite de Koh correspond ici à un fragment de bassin piégé en situation d'avant-arc, sur lequel se déposent les sédiments volcanogéniques de la Chaîne centrale. Le complexe d'accrétion de la Boghen, est subduit, subissant un métamorphisme de haute pression, et se met en place par exhumation *fini*-Jurassique entre l'unité Téremba-Moindou (à l'ouest) et celle de la Chaîne centrale (à l'est).

la Chaîne Centrale. L'unité de la Boghen correspondrait au complexe d'accrétion, entraîné en subduction (20 - 25 km de profondeur, métamorphisme de type schiste bleu), puis finalement exhumé au Jurassique supérieur (fig. I.4).

L'Ensemble Crétacé supérieur - Paléocène - Éocène.

Cet ensemble, mis en place durant l'Éocène en chevauchement des unités précédentes, comprend les unités suivantes:

- l'Unité NBK (Nouméa-Bourail-Koumac): Localisée principalement le long de la côte Ouest, cette unité se compose de plusieurs assemblages sédimentaires datés du Crétacé supérieur à l'Éocène. Y sont décrits: un assemblage volcano-sédimentaire formé de grès, d'horizons charbonneux et de volcanites calco-alcalines et shoshonites de la région de Nouméa; un assemblage sédimentaire Paléocène de cherts (phtanites) et de calcaires; des séquences de flyshs et olistostromes Éocène, intercalés à des horizons carbonatés (flyshs de Nouméa et de Bourail par exemple).
- l'Unité du Diahot: Localisée au nord-est de l'île, cette unité est composée majoritairement d'assemblages volcano-sédimentaires datant du Crétacé supérieur. Cette unité a fait l'objet de nombreuses études (*e.g.* Clarke *et al.*, 1997; Cluzel *et al.*, 2001; Fitzherbert *et al.*, 2003; 2004; 2005; Potel *et al.*, 2006). Elles montrent que les roches composant cette unité ont subi un fort degré de métamorphisme avant 40 Ma (facies schiste bleu, $P_{\max} \sim 17$ kbar, $T_{\max} \sim 550^{\circ}\text{C}$; Fitzherbert *et al.*, 2003).
- l'Unité de Poya: Anciennement appelée "formation des basaltes" (Paris, 1981), cette unité affleure essentiellement le long de la côte Ouest, même s'il est possible d'en trouver des reliques dans certains secteurs de la côte Est (secteur de Touho par exemple). Formée durant la période Crétacé supérieur - Paléocène, l'unité de Poya est constituée quasi-exclusivement de basaltes océaniques (MORB) sous la forme de laves massives ou de pillow-lavas, contenant également quelques séquences d'OIB (près de Koné), et de nombreuses intercalations sédimentaires (radiolarites, carbonates; Cluzel *et al.*, 1997; 2001; Eissen *et al.*, 1998). Quelques affleurements de boninites ont également été décrits au contact supérieur de cette unité et en dessous de la nappe ophiolitique. Il a cependant été démontré qu'elles n'avaient aucun lien génétique avec l'unité de Poya (Cameron *et al.*, 1983). L'unité de Poya a été l'objet d'une assez longue controverse quant à son origine. En effet, plusieurs auteurs l'ont d'abord considéré comme atochtone (Paris, 1981; Maurizot *et al.*, 1985). Depuis les

travaux de Cluzel et al. (1994, 2001), il est admis que cette unité constitue une nappe allochtone issue du Bassin Sud-Loyauté et mise en place à l'Eocène.

- l'Unité de Pouébo: Située à l'extrême Nord-Est de la Nouvelle-Calédonie, l'unité de Pouébo se compose pour l'essentiel d'un mélange fortement démembré de blocs (Olistolites) de metabasaltes, mais également de métagabbros et métapéridotites, la plupart du temps transformées en talc. L'ensemble est emballé dans une matrice riche en talc/chlorite et fortement déformée et métamorphisée (faciès éclogitique, $P_{\max} \sim 19$ kbar, $T_{\max} \sim 600^{\circ}\text{C}$; Clarke *et al.*, 1997; Fitzherbert *et al.*, 2003). Les études de Cluzel *et al.* (2001) et Spandler *et al.* (2004) démontrent que l'unité de Pouébo correspond à l'équivalent métamorphisé et démembré de l'unité magmatique de Poya intégré au prisme d'accrétion et entraîné dans la subduction.
- la Nappe ultrabasique: Composée de péridotites essentiellement de nature harzburgitique et parfois lherzolitique, cette unité est en position chevauchante par rapport aux unités précédemment décrites (*e.g.* Avias, 1967; Paris, 1981; Prinzhofer, 1981). L'ophiolite se compose d'un large massif continu au Sud (le Massif du Sud) et de plusieurs klippes localisées le long de la côte Ouest et s'étendant jusqu'aux îles Bélep à l'extrême Nord. Il est à noter qu'à l'exception de quelques cumulats observés dans le Massif du Sud, l'ophiolite est totalement dépourvue de sa partie crustale.

Les nombreuses études sur ces différentes unités montrent qu'elles sont reliées à l'épisode d'accrétion puis de convergence du bassin Sud Loyauté (*e.g.* Cluzel *et al.*, 1994; 1997; 2001; Eissen *et al.*, 1998; Fitzherbert *et al.*, 2003; 2004; 2005; Whattam *et al.*, 2008; Whattam, 2008). La figure X.5 montre l'évolution du bassin Sud Loyauté dans la période durant laquelle se sont formées puis ont évolué ces différentes unités, jusqu'à leur obduction sur le bâti calédonien.

Le modèle actuel concernant l'évolution du Sud-Ouest Pacifique durant la période allant du Crétacé supérieur à l'Éocène suggère que l'ouverture du bassin Sud Loyauté a débuté à ~ 83 Ma (fig. I.5a; Cluzel *et al.*, 2001; Schellart *et al.*, 2006; Whattam *et al.*, 2008). Cluzel *et al.* (1997; 2001) et Eissen *et al.* (1998) considèrent que les basaltes océaniques de l'unité de Poya ont alors formé la croûte océanique du bassin Sud Loyauté. La période de convergence s'initie à ~ 55 Ma, possiblement due à un changement du mouvement relatif entre les plaques Pacifique et Australienne (Schellart *et al.*, 2006), entraînant la fermeture progressive du bassin Sud Loyauté (fig. I.5b & c). L'évolution de la subduction entraîne la formation de l'arc des Loyauté (Cluzel *et al.*, 2001). L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie représente dans ce modèle

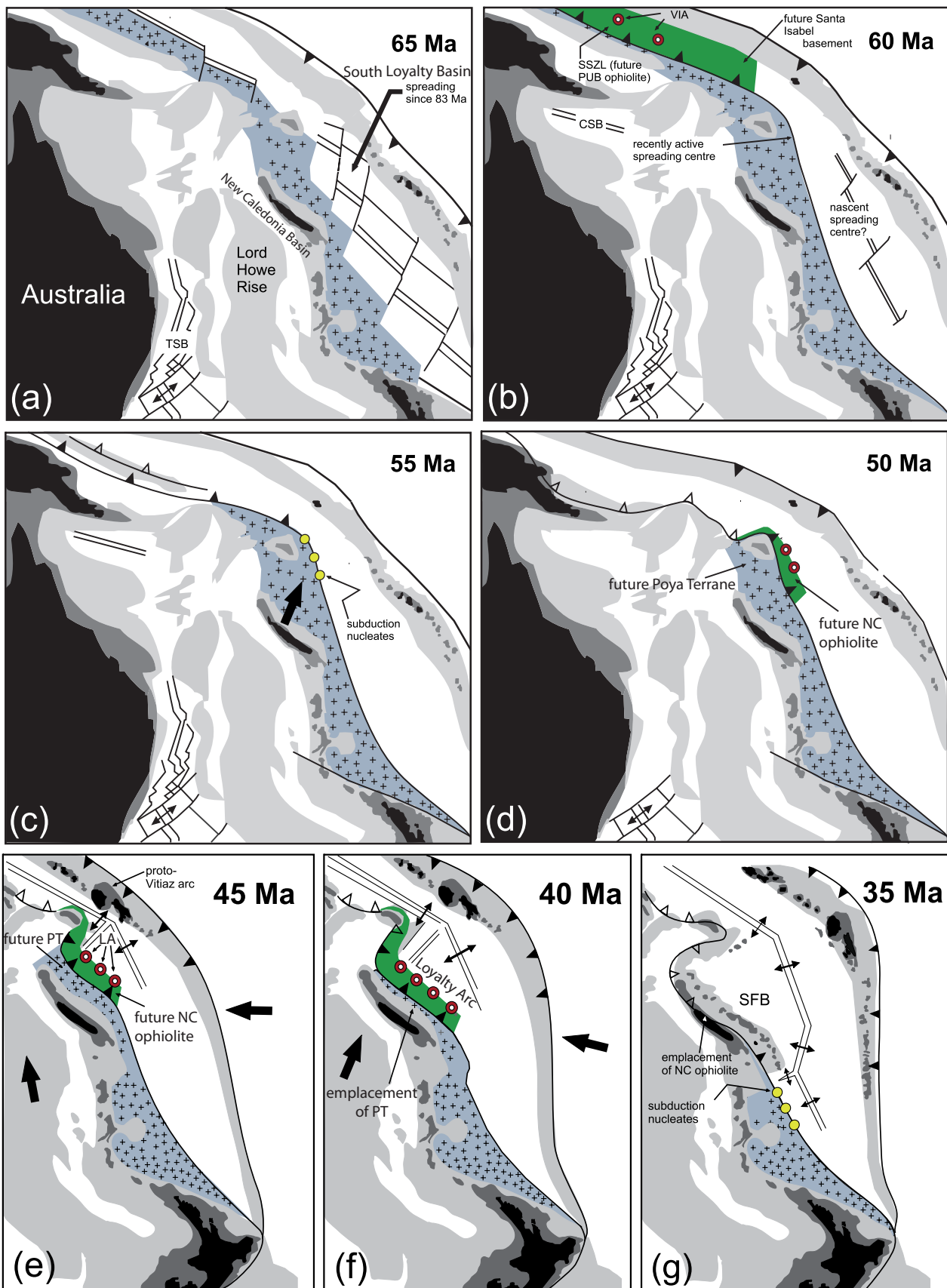


Figure I.5: Représentation de l'évolution du Sud-Ouest Pacifique durant l'Éocène (simplifiée d'après Whattam *et al.*, 2008). Voir texte pour les détails. Abréviations: CVIA: Ile d'arc du Cap Vogel; TSB: Bassin de la mer de Tasman; CSB: Bassin de la mer de Corail; SSZL: Lithosphère supra-subductive; PUB: Ceinture ultrabasique Papouasienne; NC: Nouvelle-Calédonie; PT: Unité de Poya; SFB: Bassin Sud Fidji.

la lithosphère en position supra-subductive (fig. I.5d & e; Eissen *et al.*, 1998; Cluzel *et al.*, 2001; Whattam *et al.*, 2008). L'obduction commence à environ 40 Ma lorsque l'arrivée de la ride de Norfolk à la fosse entraîne le blocage de la subduction, entraînant tout d'abord la mise en place de l'unité de Poya. Entre 40 Ma et 34 Ma, l'ophiolite (nappe des péridotites) se met progressivement en place, en même temps que l'exhumation des roches métamorphiques des unités du Diahot et de Pouébo. L'obduction de ces différentes unités se termine à 34 Ma (Cluzel *et al.*, 2001).

Durant la période suivant l'obduction (Oligocène - Miocène), la Nouvelle-Calédonie subit une phase extensive responsable notamment de l'amincissement de la nappe ophiolitique (Lagabrielle et Lemoine, 2005; Lagabrielle et Chauvet, 2008). Cette phase extensive pourrait être une conséquence du détachement de la plaque plongeante post-obduction (Schellart *et al.*, 2006; Lagabrielle et Chauvet, 2008). Outre cette phase extensive, cette période est également caractérisée par la mise en place d'intrusions acides (granodiorite de Saint Louis et de Koum-Borindi; Guillon *et al.*, 1987), datées à 27.4 Ma et 24.3 Ma et dont l'origine reste discutée (Paquette et Cluzel, 2007).

Chapitre II: Protocoles chimiques

Les analyses chimiques des péridotites et des serpentinites, réalisées au LGCA de Grenoble, ont permis de déterminer leurs concentrations en éléments majeurs et en terres rares. Si les concentrations en éléments majeurs ont été obtenus de façon classique (méthode de Cotten *et al.*, 1995; *cf.* paragraphe 2.1 ci-dessous), la mesure des concentrations en terres rares a nécessité le développement d'une nouvelle méthode analytique. En effet, les premières analyses géochimiques réalisées sur les roches ultrabasiques de l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie (Prinzhofer et Allègre, 1985; Audet, 2008) ont montré qu'elles étaient très appauvries en éléments traces, et tout particulièrement en terres rares (jusqu'à 10.000 fois plus appauvrie que les chondrites). De ce fait, l'utilisation des protocoles chimiques classiques de mesures des terres rares n'apparaît clairement pas adaptée à l'analyse précise de telles concentrations. Un nouveau protocole d'analyse a donc été développé au LGCA de Grenoble. Ce protocole est présenté dans la seconde partie de ce chapitre et fait l'objet d'une publication soumise au journal *Geostandards and Geoanalytical Research*.

II.1. Protocole d'analyse des éléments majeurs.

Les éléments majeurs ont été obtenus en utilisant un ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrophotometry) Perkin-Elmer 3000 DV, en suivant une procédure analogue à celle décrite par Cotten *et al.* (1995).

50 mg de poudre sont précisément pesés et dissous dans des béchers Savillex en utilisant un mélange de 0.3 mL HF 24N et 0.85 mL HNO₃ 14N. Les échantillons sont placés sur une plaque chauffante à 90°C durant un minimum de quatre jours. Après refroidissement, 20 mL d'acide borique (H₃BO₃ à 20 g.L⁻¹) sont ajoutés à la solution afin de neutraliser l'excès d'acide fluorhydrique. L'ensemble est dilué dans 250 mL d'eau milliQ 18MΩ. Cette solution est placée dans le réfrigérateur pendant au moins deux jours pour assurer la neutralisation complète de HF par H₃BO₃. Elle est ensuite analysée sur l'ICP sous une semaine. L'étalonnage du signal est effectué en utilisant un blanc et cinq différentes dilutions d'une solution mixte d'éléments purs simulant la composition en éléments majeurs des échantillons. Les niveaux de concentration pour chacun des éléments majeurs sont les suivantes: Si: 1 - 70 µg.mL⁻¹, Ti: 0.05 - 2 µg.mL⁻¹, Al et Fe: 0.5 - 25 µg.mL⁻¹, Mn: 0,2 - 0,8 µg.mL⁻¹, Ca et Mg: 0,7 - 30 µg.mL⁻¹, Na et K: 0.25 - 11 µg.mL⁻¹, P: 0,8 - 3 µg.mL⁻¹ (d'après Chauvel *et al.*, 2010).

II.2. Accurate REE measurement by ICP-MS after ion exchange separation. Application to ultra-depleted samples.

Marc ULRICH^{1,2,*}, Sarah BUREAU², Catherine CHAUVEL² and Christian PICARD³

1. PPME, EA 3325, Université de la Nouvelle-Calédonie, 98851, Nouméa

2. LGCA-CNRS, UMR 5025, Université Grenoble 1, 38041, Grenoble

3. UMR 6249 Chrono-environnement, Université de Franche Comté, 25000, Besançon

* corresponding author: marc.ulrich@univ-nc.nc

February 2010, to be submitted to Geostandards and Geoanalytical Research

Abstract.

This study reports precise and accurate results of rare earth element (REE) measurements made on eight geological reference materials (BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, RGM-1, including highly REE-depleted samples UB-N and DTS-2). The data was obtained after REE separation using an ion-exchange chromatography procedure followed by the analysis by ICP-MS. In this study, we also evaluated the effects of In/Tm spike addition. All the REE abundances are coherent within ~5% (10% for the most REE-depleted sample DTS-2) with the high quality measurements previously published. We also notice that the reproducibility is always better using the spike (~5% against ~1% with spike).

Moreover, in order to compare with the routine trace element measurement method, this analytical procedure was applied on extremely REE-depleted (sub ng.g⁻¹) natural samples. Chondrite-normalised patterns are smooth using our protocol, at the opposite to the irregular pattern obtained with the routine method. Although the latter gives good results on REE-rich samples, we recommend to use our technique for a precise and accurate measurement on highly REE-depleted samples.

II.2-1. Introduction.

Since several years, most of geochemical studies have used the REE to identify the various geological processes that affected the rocks (Henderson, 1984). The accurate determination of the REE concentration is thus essential for the comprehension of the geological processes. Because of their high charge (trivalent cations, except for Ce⁴⁺ under oxidizing conditions and Eu²⁺ under reducing conditions) and large radii, the rare earths are incompatible elements (White, 2003), signifying that they are more abundant into melt-derived rocks compared to ultramafic rocks. The high REE-depletion currently observed in the latter type of samples explains why it is so difficult to accurately measured them (e.g. Nakamura and Chang, 2007).

Quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) is now probably the easiest way to quickly and precisely determine the REE concentration, even at sub µg.g⁻¹ concentrations. Nevertheless, when the concentration is lower (sub ng.g⁻¹), the REE measurement remains problematic. To account for this, specific ICP-MS instruments were developed and successfully measured such low concentration, such as isotopic dilution

(Raczek *et al.* 2001) or ultrasonic and microconcentric desolvating nebulisation ICP-MS (Jain *et al.* 2000). However, these systems are generally more complicated and/or costly than the classical ICP-MS (Nakamura and Chang, 2007). Nakamura and Chang (2007) have done precise determination of REE on highly depleted reference materials (PCC-1, DTS-1, DTS-2 and JP-1) using a quadrupole ICP-MS and appropriate mathematical oxide interference corrections. Although this method seems work great, it is also possible to considerably reduce the oxide interferences by proceeding to a REE separation (Hirata *et al.* 1988, Barrat *et al.* 1996, this study).

Here, we report results of accurate REE-measurements in eight geological reference materials (BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, RGM-1, including highly REE-depleted samples UB-N and DTS-2) obtained after REE separation and ICP-MS analysis.

II.2-2. Experimental.

a) Sample preparation and dissolution.

The protocol detailed in this paper is adapted from the method previously published by Barrat *et al.* (1996). All procedures were carried out under cleanroom conditions. All acids (HCl, HNO₃, HF and HClO₄) were distilled twice and de-ionised water (18.2MΩ cm⁻¹ resistivity; Mili-Q system, Millipore Corporation, USA) was used throughout the protocol.

About 50 mg of sample powder is dissolved in a HF-HClO₄ (5:1) in Teflon containers putted into steel jacketed PARR bombs at 140°C for five days. Dissolution was always completely achieved. Samples are then transferred in clean Savillex Teflon beakers and placed open on a hot plate at 120°C to evaporate to dryness the HF-HClO₄. Couple of minutes at higher temperature (~150°C) is needed to perfectly evaporate the perchloric acid. Samples are then taken up in 3 mL of 6N HCl during 24h à 100°C, evaporated to dryness again and stay dry until the REE separation. For spiked samples, a variable quantity (depending on the REE concentration in the sample) of a 200 ppm solution of ¹⁶⁹Tm is added to samples before the REE separation.

b) REE separation.

We used chromatographic columns (Biorad Poly-prep® columns) loaded with 2 mL of 200-400 mesh Biorad® AG50W-X8 cation resin. The resin is conditioned with 10 mL of a

HNO₃-HCl (3:1) mixture. Dry samples are taken with 2 mL of the same acid mixture at 80°C during 12 hours, then putted in ultrasonic bath during 10 minutes and centrifuged during 5 minutes at 5000 rpm. Samples are finally loaded onto the columns. All elements except REE are eluted using 8 mL (1+1+6 mL) of HNO₃-HCl, and REE are collected with 15 mL of 7M HNO₃. Elution profiles for nickel, barium, strontium and REE are shown in Figure 1. 7M HNO₃ is then evaporated at 100°C to dryness. A mixture of 1 mL of 14M HNO₃ and 0.5 mL of H₂O₂ is added to the aliquot in order to dispose of any possible traces of resin in the samples. The final sample residues are diluted in 3 mL of 2% HNO₃ and transferred into clean tubes until their analyses.

c) Instrumental.

Measurements were carried out using an Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies). Samples were introduced with a Quartz Micromist-type nebulizer with a Quartz spray chamber cooled at 2°C. The operating conditions were optimised for a maximum

Parameter	Value
Instrument	Agilent 7500ce
Plasma power	1550 W
Reflected power	1-5 W
Torch	Quartz glass torch 2.5mm with injector
Sampling depth	8-9 mm
Plasma gas flow	15 l.min ⁻¹
Auxiliary gas flow	0.90 l.min ⁻¹
Sample gas flow	1.00 l.min ⁻¹
Carrier gas flow	0.85 l.min ⁻¹
Makeup gas flow	0.15 l.min ⁻¹
Nebuliser	Quartz Micromist type 1 µL.min ⁻¹ - 400 µL.min ⁻¹
Spray chamber	Quartz spray chamber, cooled at 2 °C
Sample uptake rate	0.12 ml.min ⁻¹
Sampling orifice	1.0 mm (made of Ni)
Skimming orifice	0.4 mm (made of Ni)
Typical sensitivity	2 Mcps for ⁷ Li, 5 Mcps for ⁸⁹ Y and 2.5 Mcps for ²⁰⁵ Tl
Oxide ratio (156:140)	< 1 %
Double charge (70:140)	< 3 %
Acquisition mode	Spectrum (multi Tune)
Samples per peak	3
Integration time per point	0.1-0.5 s
Number of scans	100
Calibration	External
Internal standards	¹¹⁵ In and ¹⁶⁹ Tm

Table II.1: Instrumental operating conditions.

sensitivity on the ^7Li , ^{89}Y and ^{205}Tl ion signals which were respectively 2 Mcps/ppm, 5 Mcps/ppm and 2.5 Mcps/ppm. Complete operating conditions are summarized in Table II.1.

d) Acquisition time and wash cycle.

During the analysis, the acquisition time is 0.60 second per mass for m/z ranging from 137 (Ba) to 163 (Dy) included. The acquisition time is increased to 1.20 seconds per mass for the heavier REE (^{165}Ho to ^{175}Lu). The total acquisition time is estimated to 57.5 seconds per sample.

The wash cycle between each sample comprised of 10 seconds wash by de-ionised Milli-Q water followed by 120 seconds wash by 5% HNO_3 and 240 seconds wash by 2% HNO_3 .

e) Calibration and reference standard.

Calibration is performed using two calibration solutions (2 ppb and 10 ppb). Typically, three diluted standard solutions included blank solution were used to calibrate. The calibration is routinely undertaken using the USGS natural reference material BHVO-2 (hawaiian basalt), following the same procedure to that employed for the unknown samples. Chauvel *et al.* (2010) estimate that for an accurate determination of the trace element concentrations of samples as poor as BIR-1 or UB-N, it is better to calibrate the ICP signal with a rock standard not too rich in trace elements, such as BHVO-2. Moreover, Eggins *et al.* (1997) pointed out the several advantages that offer the use of a natural reference material over synthetic solutions, *e.g.* the same preparation procedure for both samples and standards and long shelf lives. The same reference material was also used as reference standard in order to correct the instrumental drift. Calibration solutions and reference standard were analyzed each five sample, and were always followed by a wash cycle.

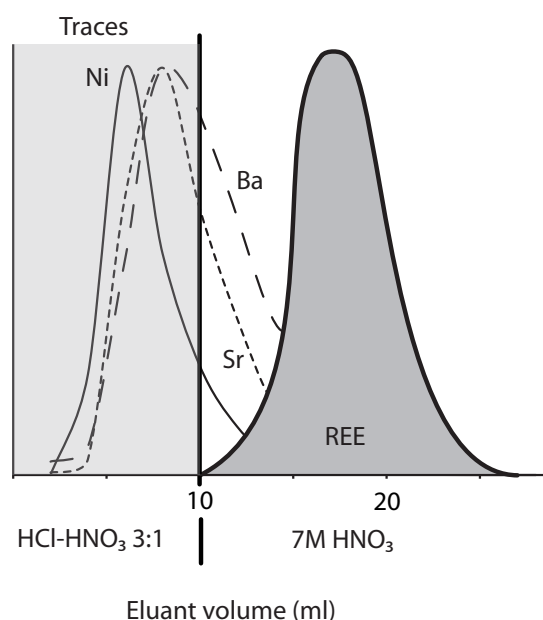
f) Interference corrections.

It is now well known that the oxygen deriving from the aqueous sample solution may react with the analytes during the plasma ionization process to form oxides. Oxides of the light REE (LREE) cause interferences on intermediate REE (MREE) which need to be corrected. For the determination of oxide interference correction factors, the oxide formation was measured in single element solutions of Ba and Ce, and in a solution of Pr-Nd. Main oxide

Element	isotope	Blanks (pg)	Detection limit (pg.g ⁻¹)	Interferences (maximum rate)
La	139	2.7	8.2	
Ce	140	1.5	4.4	
Pr	141	5.6	16.8	
Nd	146	3.3	9.9	
Sm	147	3.5	10.4	
Eu	151	0.1	0.4	[¹³⁵ Ba ¹⁶ OH] ⁺ (0.04 %)
Gd	157	0.4	1.2	[¹⁴⁰ Ce ¹⁶ OH] ⁺ (0.89 %), [¹⁴¹ Pr ¹⁶ O] ⁺ (0.13 %)
Tb	159	0.1	0.4	[¹⁴³ Nd ¹⁶ O] ⁺ monitored using ¹⁴⁶ Nd (0.67 %), [¹⁴² Ce ¹⁶ O] ⁺ (0.02 %)
Dy	163	0.5	1.5	[¹⁴⁶ Nd ¹⁶ OH] ⁺ (0.08 %)
Ho	165	0.1	0.3	
Er	166	0.5	1.5	
Tm	169	0.1	0.4	
Yb	172	0.3	0.8	
Lu	175	0.1	0.3	

Table II.2: Compilation of isotope selected for analysis, total blanks, detection limits and corrected interferences.

interferences observed during measurements are listed in Table 2. Usually, Ba oxide is known significantly affect the determination of ¹⁵¹Eu by ICP-MS (Dulski 1994, Aries *et al.* 2000, Nakamura and Chang 2007). Here, this contribution is considerably reduced during the elution procedure (fig. II.1). Ba oxide formation rate found in this work was < 0.04%. Thus, the systematic interference corrections suggested by Nakamura and Chang (2007) are not



necessary. Other LREE oxide contributions on heavy REE (HREE) can be minimized under optimized operating conditions like those used in this study. Corrections were only applied for CeOH and PrO on ¹⁵⁷Gd, NdO and CeO on ¹⁵⁹Tb and NdOH on ¹⁶³Dy, with correction factors strictly <1%.

Figure II.1: Elution curves for Ni, Ba, Sr and REE using the chromatographic columns loaded with 2 mL of 200-400 mesh Biorad® AG50W-X8 cation resin. Vertical scale is in arbitrary unit.

g) Detection limit and procedural blank.

The detection limit for all REE was determined as the concentration equivalent of three times the concentration of the blank (including the internal standard spikes). Detection limits as rock equivalents are listed in Table 2 and plotted in Figure 2. They range between 0.3 and

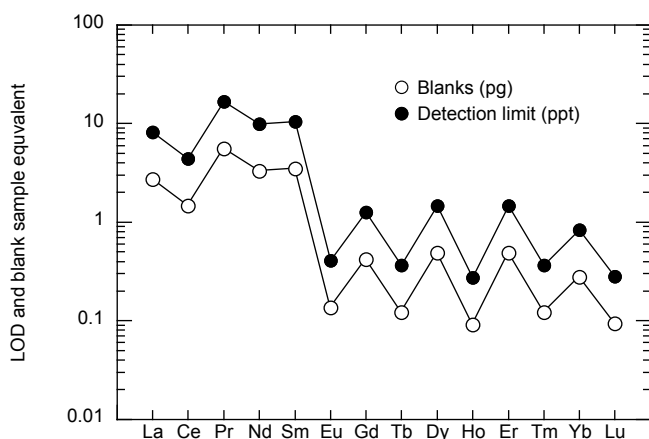


Figure II.2: Limit of detection (LOD) and total procedure blank plotted as sample equivalent.

16.8 pg.g^{-1} , which is sufficiently low compared to the REE concentrations of all the reference materials analyzed in this work, even for the ultra-depleted sample DTS-2. Moreover, in order to evaluate the effect of procedural blank on the REE determination, chemical blanks were prepared following the same procedure as the one used to digest the rock samples. Total procedural blanks for REE were mostly less than 5 pg, which is negligible.

II.2-3. Results and discussion.

The measured concentrations of the REE in a range of eight international reference materials (BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, DTS-2, RGM-1 and UB-N) are reported in Table 3 and compared with previously published values. Results are also plotted in chondrite-normalised patterns (fig. II.3). Except for the most REE-depleted samples, all reference materials were analyzed with and without spike, in order to estimate the effect of the spike addition on the accuracy and the reproducibility of the measurements. The precision able to be attained using our approach is indicated by the relative standard deviation (RSD) values, which are based on multiple determinations made in independent analytical procedures, incorporate multiple digestions for each reference material. The RSD values for most REE are consistent within 5%, and is systematically better when spike is added (~1%).

As shown in Figure II.3, our REE data for all reference materials exhibit smooth and coherent patterns, generally consistent with the available literature values. In order to assess the quality of the REE data obtained in this study, the relative deviations (reference values/mean value of this study) are plotted in Figure II.4, II.5 and II.6. The reference values are here normalised to the values from this study to highlight eventual systematic errors in our measurements.

BE-N						
Element	This study				References	
	without spike (n=4)		with spike (n=4)		Ref. (A)	Ref. (B)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	83.9	1.3	83.5	0.5	82.5	82.7
Ce	154	1.3	155	0.1	155	154
Pr	17.4	1.3	17.6	0.1	17.4	17.3
Nd	66.2	2.1	66.6	0.6	67.7	67.1
Sm	11.7	3.9	12.2	0.3	12.2	12.4
Eu	3.57	4.1	3.67	1.1	3.67	3.91
Gd	9.52	0.5	9.75	1.1	9.87	10.4
Tb	1.21	3.4	1.25	0.7	1.26	1.35
Dy	6.37	3.2	6.39	1.1	6.32	6.53
Ho	1.06	1.8	1.09	0.3	1.09	1.08
Er	2.57	2.0	2.56	2.1	2.59	2.71
Tm	0.312	4.1	-	-	-	0.320
Yb	1.81	4.5	1.88	0.6	1.84	1.77
Lu	0.240	5.5	0.244	3.3	0.245	0.250

BHVO-2						
Element	This study				References	
	without spike (n=4)		with spike (n=5)		Ref. (C)	Ref. (B)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	15.2	0.9	15.3	1.3	15.3	15.2
Ce	37.45	1.1	37.8	1.1	37.6	37.5
Pr	5.35	1.7	5.38	0.6	5.31	5.35
Nd	24.31	1.3	24.5	0.3	24.5	24.5
Sm	5.93	3.6	6.04	1.0	6.04	6.07
Eu	2.01	3.0	2.06	0.5	2.05	2.07
Gd	6.12	2.4	6.27	0.7	6.23	6.24
Tb	0.910	1.7	0.92	0.7	0.933	0.92
Dy	5.25	1.0	5.29	1.0	5.29	5.31
Ho	0.972	0.8	0.977	0.8	0.964	0.98
Er	2.54	0.6	2.52	0.3	2.49	2.54
Tm	0.330	1.2	-	-	0.321	0.33
Yb	1.90	1.2	1.98	0.2	1.95	2.00
Lu	0.274	1.1	0.269	1.4	0.269	0.274

BIR-1						
Element	This study				References	
	without spike (n=4)		with spike (n=3)		Ref. (E)	Ref. (A)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	-	-	0.595	0.9	0.604	0.598
Ce	-	-	1.88	0.9	1.90	1.87
Pr	-	-	0.374	0.3	0.378	0.374
Nd	-	-	2.37	0.6	2.37	2.36
Sm	-	-	1.11	1.6	1.12	1.10
Eu	-	-	0.518	2.2	0.524	0.523
Gd	-	-	1.84	2.0	1.85	1.83
Tb	-	-	0.366	2.6	0.379	0.355
Dy	-	-	2.55	0.6	2.53	2.56
Ho	-	-	0.571	0.6	0.585	0.571
Er	-	-	1.74	0.8	1.73	1.72
Tm	-	-	-	0.0	-	-
Yb	-	-	1.63	1.0	1.649	1.65
Lu	-	-	0.245	0.7	0.247	0.244

BR						
Element	This study				References	
	without spike (n=4)		with spike (n=5)		Ref. (E)	Ref. (A)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	83.2	1.0	83.6	0.2	82.1	82.6
Ce	153	1.0	154	0.4	152	155
Pr	17.7	2.2	17.6	1.2	17.36	17.4
Nd	67.3	2.0	66.9	0.3	66.1	66.4
Sm	12.1	2.5	12.2	2.2	12.11	12.2
Eu	3.63	0.1	3.63	0.4	3.58	3.66
Gd	9.63	1.8	9.49	0.3	9.57	9.88
Tb	1.24	3.0	1.29	4.0	1.29	1.25
Dy	6.40	1.6	6.36	1.1	6.30	6.42
Ho	1.08	0.9	1.08	0.9	1.087	1.08
Er	2.57	1.8	2.61	1.4	2.59	2.58
Tm	0.308	2.6	-	-	0.303	-
Yb	1.80	0.7	1.84	3.3	1.81	1.84
Lu	0.246	1.9	0.243	2.7	0.251	0.246

Table 3: Analytical results for geochemical reference materials BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, DTS-2, RGM-1 and UB-N. (A): Chauvel *et al.* (2010) ICP-MS; (B): Dia *et al.* (2006) ICP-MS; (C): Willbold and Jochum (2005) ID/SF-ICP-MS; (D): Raczek *et al.* (2001) ID/TIMS; (E): Eggins *et al.* (1997) ICP-MS; (F): Marini *et al.* (2005) ICP-MS; (G): Nakamura and Chang (2007) ICP-MS; (H): Garbe-Schoenberg (1993) ICP-MS. RSD = Relative Standard Deviation.

Br-24						
Element	This study				References	
	without spike (n=5)		with spike (n=3)		Ref. (F)	Ref. (A)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	33.4	3.4	34.2	0.3	34.7	33.6
Ce	72.7	3.2	74.3	0.3	74.4	73.9
Pr	9.53	3.2	9.67	0.5	9.99	9.61
Nd	39.8	3.3	40.2	0.5	41.1	39.9
Sm	8.29	5.1	8.33	0.7	8.68	8.36
Eu	2.54	5.0	2.56	1.1	2.60	2.53
Gd	7.48	5.2	7.37	1.8	7.83	7.28
Tb	1.03	3.2	1.09	3.1	1.10	1.03
Dy	5.80	2.3	5.77	0.6	5.87	5.77
Ho	1.05	1.6	1.06	0.1	1.09	1.05
Er	2.68	2.0	2.76	0.9	2.79	2.70
Tm	0.349	1.8	-	-	-	-
Yb	2.14	2.2	2.11	2.2	2.15	2.13
Lu	0.297	1.8	0.298	1.4	0.306	0.297

DTS-2						
Element	This study				References	
	without spike (n=0)		with spike (n=5)		Ref. (D)	Ref. (G)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	-	-	0.0124	3.3	0.0127	0.0132
Ce	-	-	0.0252	3.5	0.0254	0.0263
Pr	-	-	0.0030	4.2	0.0032	0.0033
Nd	-	-	0.0132	5.8	0.0131	0.0136
Sm	-	-	0.0027	8.2	0.0030	0.0033
Eu	-	-	0.0008	9.0	0.0008	0.0009
Gd	-	-	0.0037	3.5	0.0030	0.0038
Tb	-	-	0.0006	1.7	-	0.0006
Dy	-	-	0.0044	4.1	0.0042	0.0047
Ho	-	-	0.0012	2.1	-	0.0013
Er	-	-	0.0051	1.3	0.0047	0.0055
Tm	-	-	-	-	-	0.0012
Yb	-	-	0.0100	0.1	0.0096	0.0107
Lu	-	-	0.0021	3.2	0.0020	0.0023

RGM-1						
Element	This study				References	
	without spike (n=4)		with spike (n=3)		Ref. (E)	Ref. (A)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	23.5	0.4	23.2	1.8	23.2	23.2
Ce	47.1	0.9	46.3	2.0	45.9	47.4
Pr	5.47	1.4	5.34	0.9	5.32	5.35
Nd	19.3	1.1	19.1	1.7	19.1	19.4
Sm	3.82	2.8	3.88	2.2	3.94	3.94
Eu	0.579	1.5	0.575	2.0	0.547	0.612
Gd	3.78	1.7	3.54	4.8	3.56	3.67
Tb	0.572	3.8	0.597	4.5	0.605	0.586
Dy	3.67	1.9	3.62	0.1	3.60	3.70
Ho	0.769	0.9	0.764	0.7	0.769	0.766
Er	2.35	0.6	2.37	1.7	2.33	2.33
Tm	0.364	0.7	-	-	-	-
Yb	2.51	2.5	2.47	1.2	2.47	2.52
Lu	0.393	0.9	0.383	1.0	0.386	0.386

UB-N						
Element	This study				References	
	without spike (n=0)		with spike (n=5)		Ref. (H)	Ref. (A)
	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)	Average ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RSD (%)		
La	-	-	0.306	0.4	0.300	0.315
Ce	-	-	0.770	0.5	0.800	0.788
Pr	-	-	0.115	1.1	0.120	0.117
Nd	-	-	0.594	1.1	0.600	0.603
Sm	-	-	0.214	1.6	0.210	0.215
Eu	-	-	0.080	1.9	0.080	0.081
Gd	-	-	0.323	1.1	0.310	0.319
Tb	-	-	0.059	0.9	0.060	0.059
Dy	-	-	0.424	2.3	0.410	0.423
Ho	-	-	0.094	1.0	0.090	0.094
Er	-	-	0.287	0.4	0.280	0.288
Tm	-	-	-	-	0.043	-
Yb	-	-	0.295	0.5	0.280	0.293
Lu	-	-	0.045	0.9	0.043	0.046

Table 3: Continued

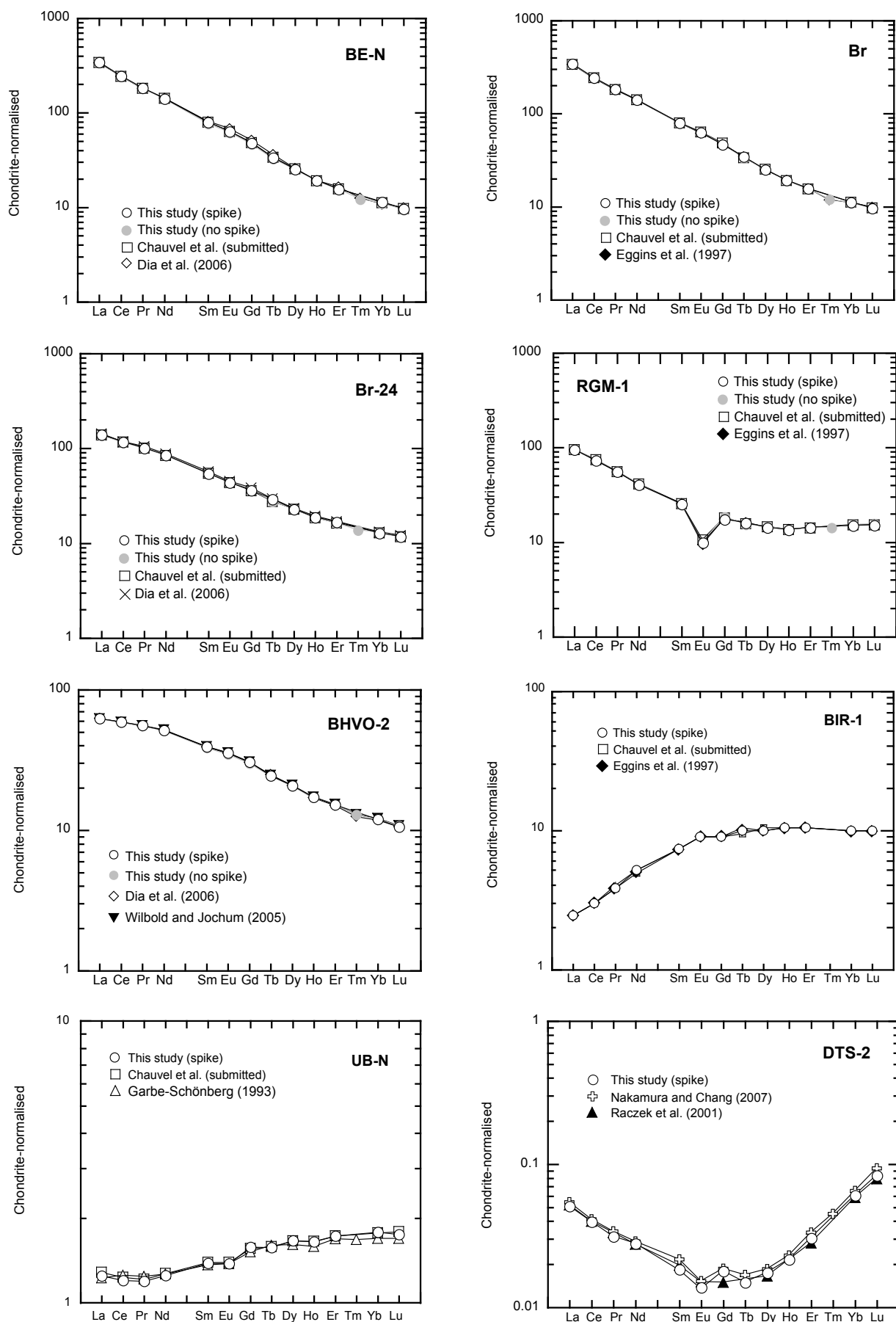


Figure II.3: Chondrite-normalised patterns for BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, DTS-2, RGM-1 and UB-N measured during this work compared with the reference values listed in Table II.3. C1-Chondrite values are from Andréani and Grevesse (1989).

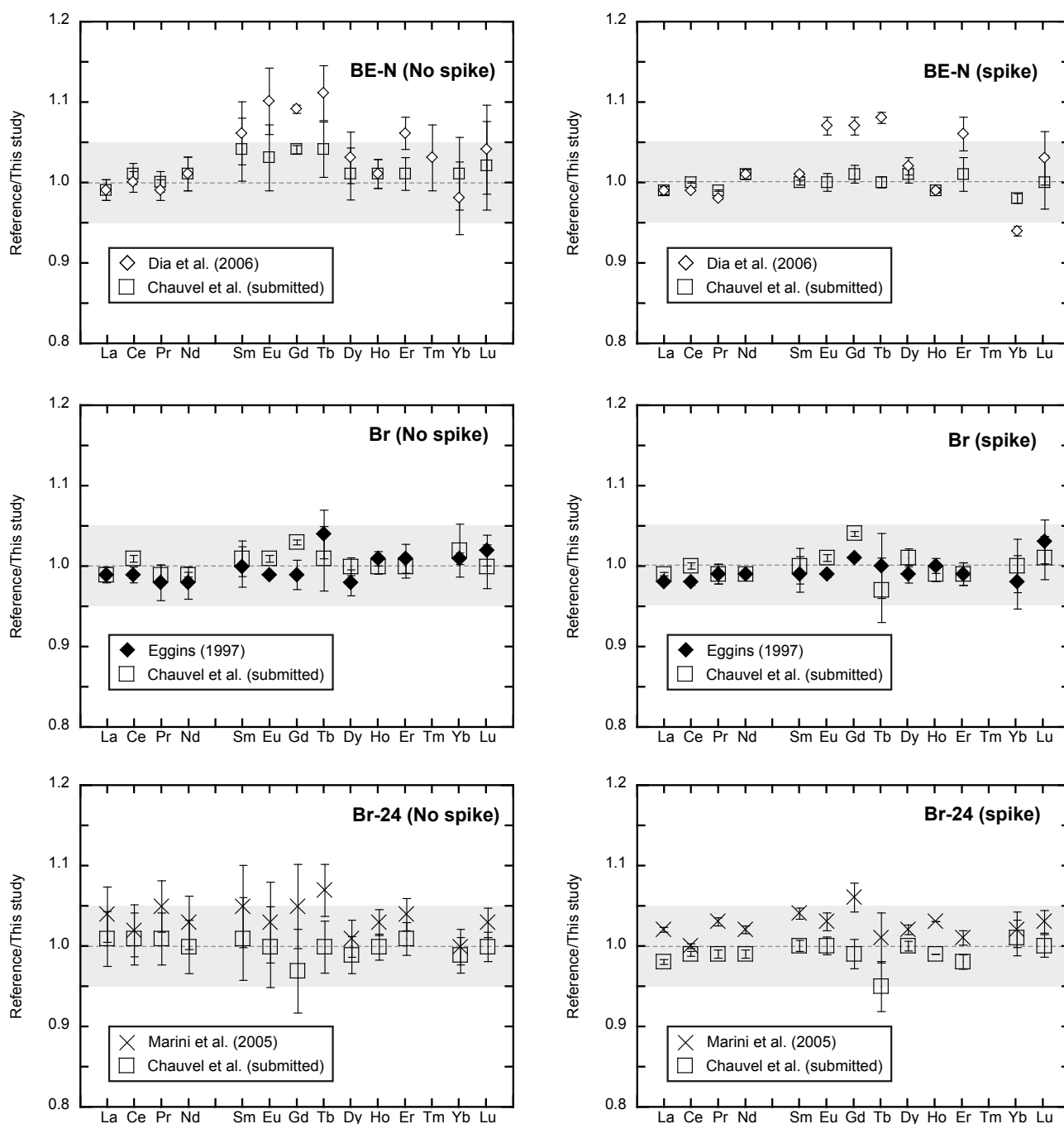


Figure II.4: Comparison of concentration data of BE-N, Br and Br-24 with the reference values listed in Table II.3, for spiked and not spiked samples. Grey area corresponds to a relative deviation of 5%.

Except for DTS-2, relative deviation for all samples is < 5% (Figure II.4, II.5, II.6). Nevertheless, an accurate observation shows that our measurements are systematically closer to the reference values when spike is added. BE-N values are in good agreement with results from Dia *et al.* (2006) and Chauvel *et al.* (2010), even if concentration for MREE given by Dia *et al.* (2006) are slightly higher compared to ours and Chauvel *et al.* (2010). As our values are coherent with data from Chauvel *et al.* (2010), the higher concentration in MREE observed in

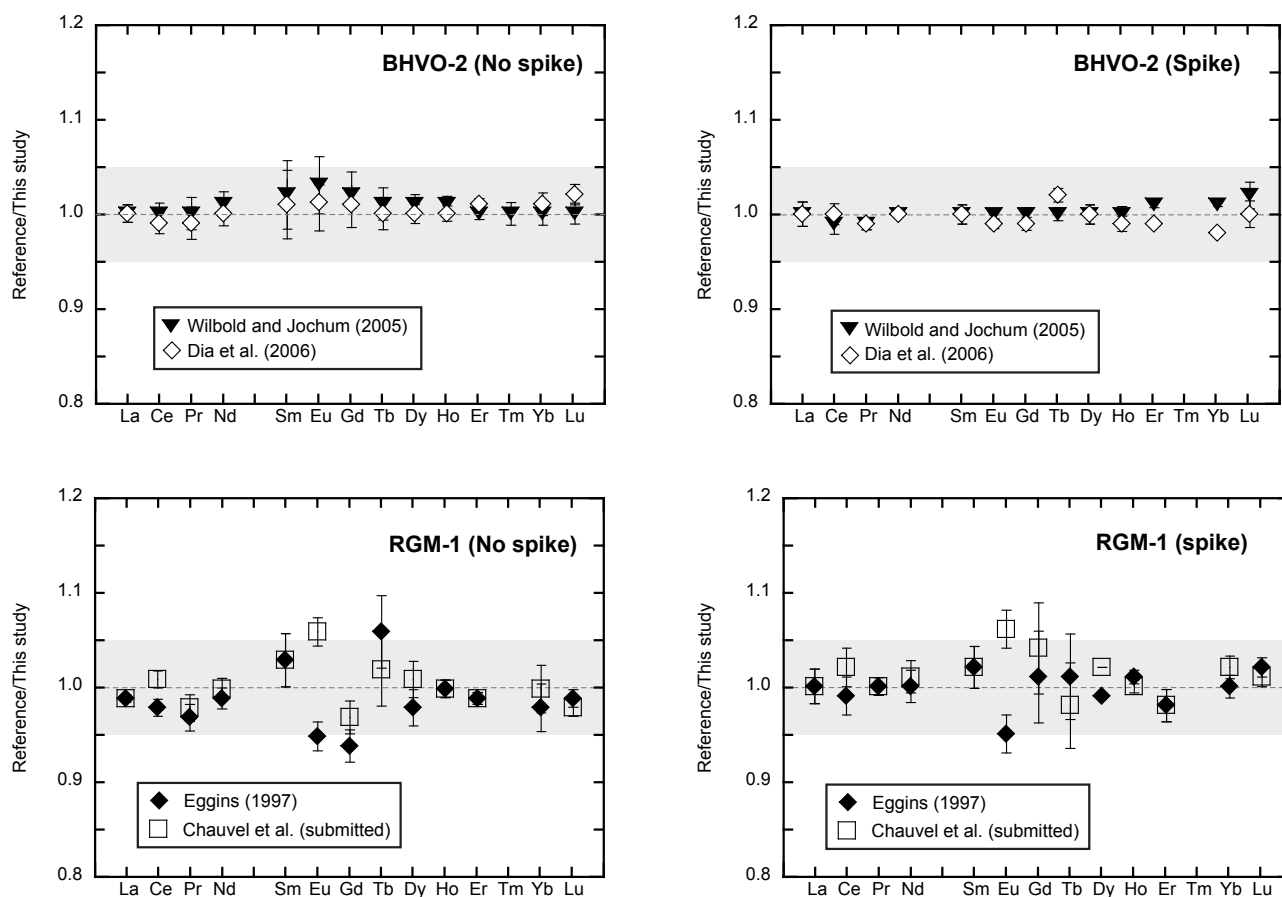


Figure II.5: Comparison of concentration data of BHVO-2 and RGM-1 with the reference values listed in Table II.3, for spiked and not spiked samples. Grey area corresponds to a relative deviation of 5%.

Dia *et al.* (2006) are maybe due to oxide interferences, or can be caused by REE heterogeneities for 100 mg size samples, as previously described by Raczek *et al.* (2001). Results for Br (fig. II. 4), RGM-1 (fig. II.5) and Bir-1 (fig. II.6) agree well with the values previously published by Eggins (1997) and Chauvel *et al.* (2010). The Br-24 results (fig. II.4) are slightly lower for all REE than those measured by Marini *et al.* (2005) but are nevertheless consistent with the results published by Chauvel *et al.* (2010).

MREE for BHVO-2 and BE-N analyzed without spike are lower than the reference values (fig. II.4 et II.5), while results with spike agree with them. We believe that this observation reflects an interaction between the cation resin and the MREE. During this study, we have noticed that some analyses had lower MREE concentrations than the reference data, independently from the nature of the sample. During the REE elution, a very small quantity of resin can fall into the baker, and likely interacts with the MREE. As detailed before, concentrated nitric acid was added at the very end of the protocol to account for this problem, but we recommend to add also a small quantity of H_2O_2 as it is known to highly react with

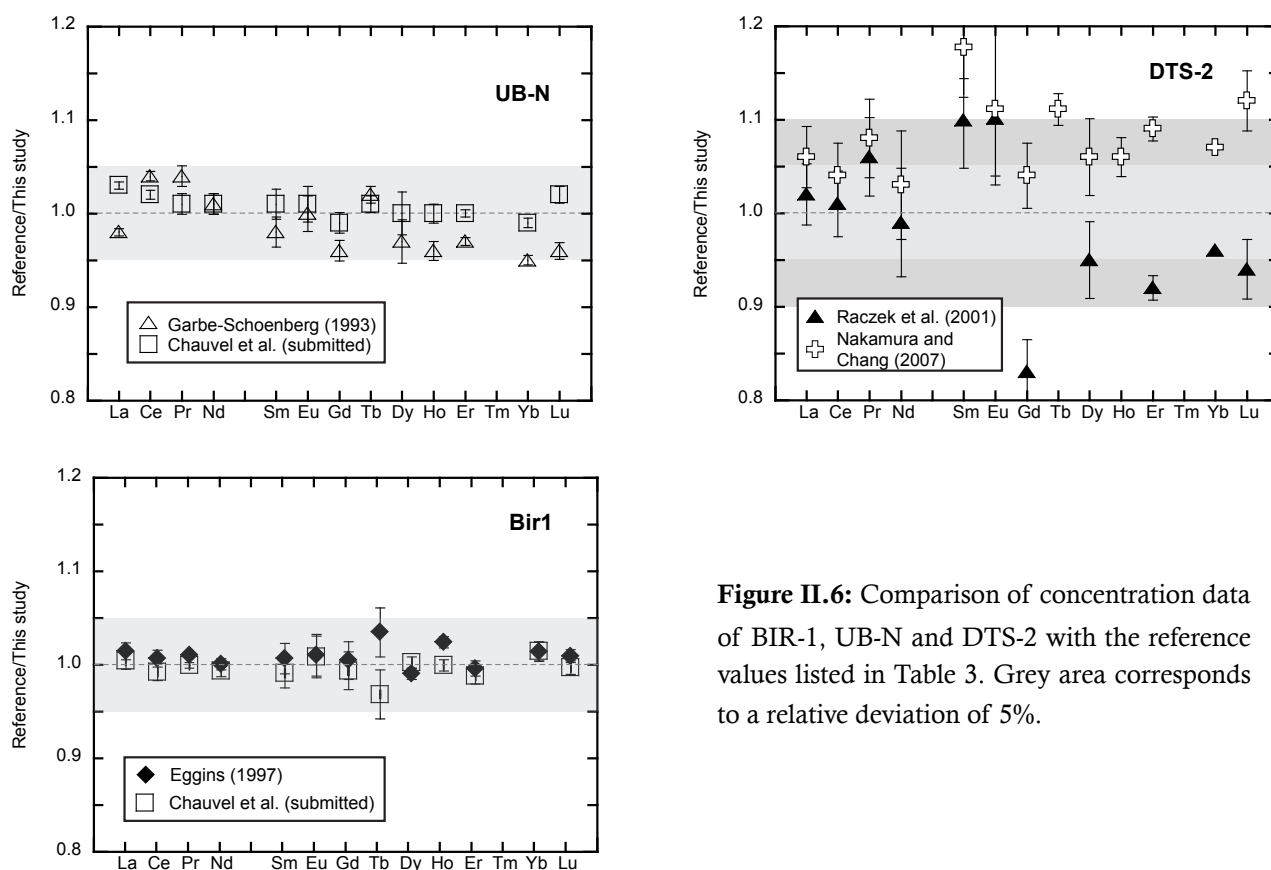


Figure II.6: Comparison of concentration data of BIR-1, UB-N and DTS-2 with the reference values listed in Table 3. Grey area corresponds to a relative deviation of 5%.

organic molecules. We noticed that doing this operation considerably reduced this MREE depletion, even if it is possible that one of the analysis used to the average calculation of BHVO-2 and BE-N was affected.

Results for the most REE-depleted samples (Bir-1, UB-N and DTS-2, fig. II.6) are also coherent with the references previously published. The accuracy of our measurements on the reference material UB-N is excellent and are similar to the previously published data (Garbe-Schoenberg, 1993; Chauvel *et al.* 2009). At the opposite to all of the previously listed geological reference materials, there are few published data for DTS-2. Only Raczek *et al.* (2001) and Nakamura and Chang (2007) gave high-precision measurements for this sample, respectively using ID-TIMS and ICP-MS. The chondrite-normalised plot (fig. II.3) shows that our results are consistent with the data reported by Raczek *et al.* (2001) and Nakamura and Chang (2007). The difference with the recommended values are generally less than 10%, except for the MREE (~12%), which are the most depleted REE in this sample (fig. II.6). Considering the very low REE concentration of this sample together with the lack of published data on it, we believe that a difference of ~10% with the references is completely acceptable. Moreover, the RSD on this sample is strictly < 10% on the MREE and always < 5% for the rest of the REE. This also

demonstrates the high precision on the measurements using our protocol, even for the most depleted samples.

Application to highly REE-depleted samples: Example of the New Caledonia peridotites

The New Caledonia island is located 2000 km east from Australia. It is mainly formed of mafic (the magmatic Poya terrane) and ultramafic (the ophiolitic nappe) rocks. Peridotites that compose the New Caledonia ophiolite are mainly harzburgites. These rocks are characterized by extremely depleted REE concentrations, probably due to a succession of multiple melting stages (Ulrich *et al.* 2010). Both samples presented here were previously analyzed by Ulrich *et al.* (2010) using the procedure presented in this study. They are characterized by a U-shaped pattern which is perfectly comparable to the reference material DTS-2. The REE concentration is also similar to DTS-2, as it is always sub- $\mu\text{g.g}^{-1}$, and as often as not on the order of ng.g^{-1} . Figure II.7 shows a comparison between results obtained with the classical method (trace element analysis from Chauvel *et al.* 2010) and those obtained with the method developed in this study. Results derived from the first procedure exhibit irregular

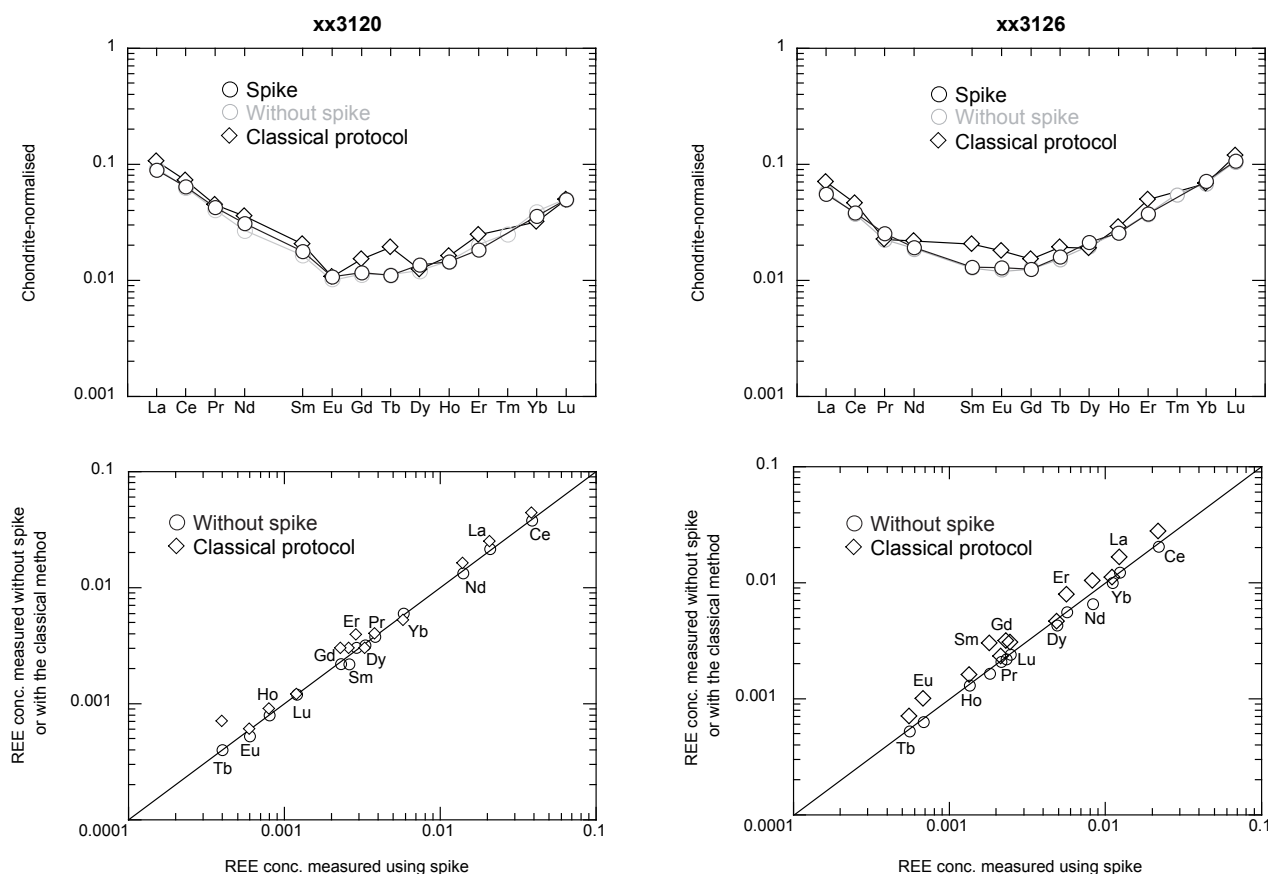


Figure II.7: Comparison of the chondrite-normalised patterns (A₁ and A₂) and REE concentrations (B₁ and B₂) measured using our procedure with results of the classical protocol by Chauvel *et al.* (2010).

chondrite-normalised patterns, while the new REE data shows smooth and coherent patterns, with very similar results between spiked and not spiked samples (fig. II.7). This illustrates the importance of a perfect measurement in such type of REE-depleted rocks. Indeed, we strongly believe that using this protocol in highly depleted samples certifies that all REE concentrations (particularly REE anomalies) are significant and may be related to geological processes, rather than any analytical problem.

Conclusions.

We provide here a new method for the accurate measurement of REE in geological samples. This includes powder sample dissolution, REE-separation using chromatographic columns loaded with cation resin, and analysis with a quadrupole ICP-MS. This protocol, applied for eight magmatic reference materials (BE-N, BHVO-2, BIR-1, Br, Br-24, DTS-2, RGM-1 and UB-N) gives good reproducibilities ($< 5\%$), even for the most depleted samples ($< 10\%$). Moreover, the results are in a good agreement with the high quality published values. We finally demonstrate that for highly REE-depleted samples (sub ng.g^{-1}), this procedure provides smooth and coherent chondrite-normalized patterns in contrary to the irregular patterns given by the classical trace element analytical method. Therefore, the protocol presented in this study appears very useful for a precise determination of ultra low level REE in geological samples.

Acknowledgments

The analytical work has been supported by the Province Sud de la Nouvelle-Calédonie through funds to Christian Picard during his stay in New Caledonia. We thank Francis Coeur and Christèle Poggi for their help respectively for the preparation of rock powders and during the laboratory and analytical work at the Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (LGCA).

References

- Anders E. and Grevesse N. (1989). Abundances of the elements- Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 197.
- Aries S., Valladon M., Polvé M. and Dupré B. (2000). A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandard Newsletters*.
- Barrat J., Keller F., Amossé J., Taylor R., Nesbitt R. and Hirata T. (1996). Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20, 133-139.
- Chauvel C., Bureau S. and Poggi C. (2010). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, in press.
- Dia A., Chauvel C., Bulourde M. and Gérard M. (2006). Eolian contribution to soils on Mount Cameroon: Isotopic and trace element records. *Chemical geology*, 226, 232-252.
- Dulski P. (1994). Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*.
- Eggins S., Woodhead J., Kinsley L., Mortimer G., Sylvester P., McCulloch M., Hergt J. and Handler M. (1997). A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326.
- Garbe-Schonberg C. (1993). Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 17, 81-97.
- Henderson P. (1984). Rare earth element geochemistry. *Elsivier (Amsterdam)*, 510 pp.

- Hirata T., Shimizu H., Akagi T., Sawatari H. and Masuda A. (1988). Precise determination of rare earth elements in geological standard rocks by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 4, 637-643.
- Jain J., Field M., Neal C., Ely J. and Sherrell R. (2000). Determination of the REE in geological reference materials DTS-1 (dunite) and PCC-1 (Peridotite) by ultrasonic and microconcentric desolvating nebulisation ICP-MS. *Geostandards Newsletter-The Journal Of Geostandards And Geoanalysis*, 24, 65-72.
- Marini J.-C., Chauvel C. and Maury R.C. (2005). Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 216-232.
- Nakamura K. and Chang Q. (2007). Precise determination of ultra-low (sub-ng g⁻¹) level rare earth elements in ultramafic rocks by quadrupole ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 185-197.
- Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W. and Jochum K.P. (2001). High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 77-86.
- Ulrich M., Picard C., Guillot S., Chauvel C., Cluzel D. and Meffre S. (2010). Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: the New Caledonia Ophiolite. *Lithos*, 116, 223-236.
- White W.M. (2005). *Geochemistry*. John Hopkins University Press (Cornell), 721 pp.
- Willbold M. and Jochum K. (2005). Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 63-82.

Chapitre III: Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: the New Caledonia Ophiolite

Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: the New Caledonia Ophiolite.

Marc ULRICH ^{1,2,*} ; Christian PICARD ³ ; Stéphane GUILLOT ² ; Catherine CHAUVEL ² ;
Dominique CLUZEL ¹ ; Sébastien MEFFRE ⁵.

1. PPME, EA 3325, Université de la Nouvelle-Calédonie, 98851, Nouméa
2. LGCA-CNRS, UMR 5025, Université Grenoble 1, 38041, Grenoble
3. UMR 6249 Chrono-environnement, Université de Franche Comté, 25000, Besançon
4. ARC Centre of Excellence in Ore Deposits, University of Tasmania

Ulrich et al., 2010, Lithos 115, 223-236.

Abstract.

The origin of the New Caledonia ophiolite (South West Pacific), one of the largest in the world, is controversial. This nappe of ultramafic rocks (300 km long, 50 km wide and 2 km thick) is thrust upon a smaller nappe (Poya terrane) composed of basalts from mid-ocean ridges (MORB), back arc basins (BABB) and ocean islands (OIB). This nappe was tectonically accreted from the subducting plate prior and during the obduction of the ultramafic nappe.

The bulk of the ophiolite is composed of highly depleted harzburgites (\pm dunites) with characteristic U-shaped bulk-rock rare-earth element (REE) patterns that are attributed to their formation in a forearc environment. In contrast, the origin of spoon-shaped REE patterns of lherzolites in the northernmost klippen was unclear. Our new major element and REE data on whole rocks, spinel and clinopyroxene establish the abyssal affinity of these lherzolites. Significant LREE enrichment in the lherzolites is best explained by partial melting in a spreading ridge, followed by near in-situ refertilization from deeper mantle melts. Using equilibrium melting equations, we show that melts extracted from these lherzolites are compositionally similar to the MORB of the Poya terrane. This is used to infer that the ultramafic nappe and the mafic Poya terrane represent oceanic lithosphere of a single marginal basin that formed during the late Cretaceous. In contrast, our spinel data highlights the strong forearc affinities of the most depleted harzburgites whose compositions are best modeled by hydrous melting of a source that had previously experienced depletion in a spreading ridge. The New Caledonian boninites probably formed during this second stage of partial melting.

The two melting events in the New Caledonia ophiolite record the rapid transition from oceanic accretion to convergence in the South Loyalty Basin during the Late Paleocene, with initiation of a new subduction zone at or near the ridge axis.

Keywords: New Caledonia; ophiolite; refertilization; peridotite; partial melting; rare earth element.

III.1. Introduction.

It is now clearly established that ophiolites represent segments of obducted oceanic lithosphere. In that sense, they provide a unique opportunity to study the physical and chemical processes that affect the upper mantle in mid oceanic and subduction environments. The Cretaceous to Eocene New Caledonia ophiolite is an extensive and very well-exposed mafic-ultramafic complex (Avias, 1967; Collot *et al.*, 1987; Prinzhofer, 1981) that is still partially connected to the modern oceanic floor of the South Loyalty Basin to the east of the island (fig. III.1). The ophiolite is dominated by harzburgites and dunites; minor spinel and plagioclase lherzolites are restricted to the northernmost massifs.

Considerable discussion has focused on the origin and tectonic setting of the ultramafic rocks. Lherzolitite massifs worldwide have characteristics consistent with generation from a depleted mantle that had been affected by secondary magmatic impregnation (Nicolas and Dupuy, 1984; Takazawa *et al.*, 2003; Muntener *et al.*, 2004; Niu, 2004; Le Roux *et al.*, 2007; Piccardo *et al.*, 2007; Barth *et al.*, 2008). Many lherzolites are thought to form in fertile mid-oceanic environments (Boudier and Nicolas, 1985; Nicolas and Boudier, 2003) but previous studies of the New Caledonia peridotites suggest that they come from a supra-subduction setting (Cluzel *et al.*, 2001; Whattam, 2008; Whattam *et al.*, 2008). Similarly, the close spatial and temporal association in the magmatic Poya terrane of New Caledonia of MORB (Eissen *et al.*, 1998; Cluzel *et al.*, 2001) and boninites (Sameshima *et al.*, 1983; Cameron, 1989) provides evidence for magmatism in mid-ocean ridge and forearc subduction settings (Whattam, 2008; Whattam *et al.*, 2008).

The aim of this study is to determine the origin of the ophiolite and the nature of the petrological processes resulting in the diversity of the peridotites. Using major and rare earth element analyses, we modeled the geochemical trends of residual peridotites from both ridge and supra-subduction zone environments and compared the results with the New Caledonia peridotites. We finally discuss the association of the peridotites with the genesis of MOR-type melts of the underlying Poya terrane. Our results suggest that the lherzolites and harzburgites of the New Caledonia ophiolite record two stages of partial melting in the South Loyalty Basin as it evolved from an ocean ridge to a subduction setting.

III.2. Geological setting and petrologic description.

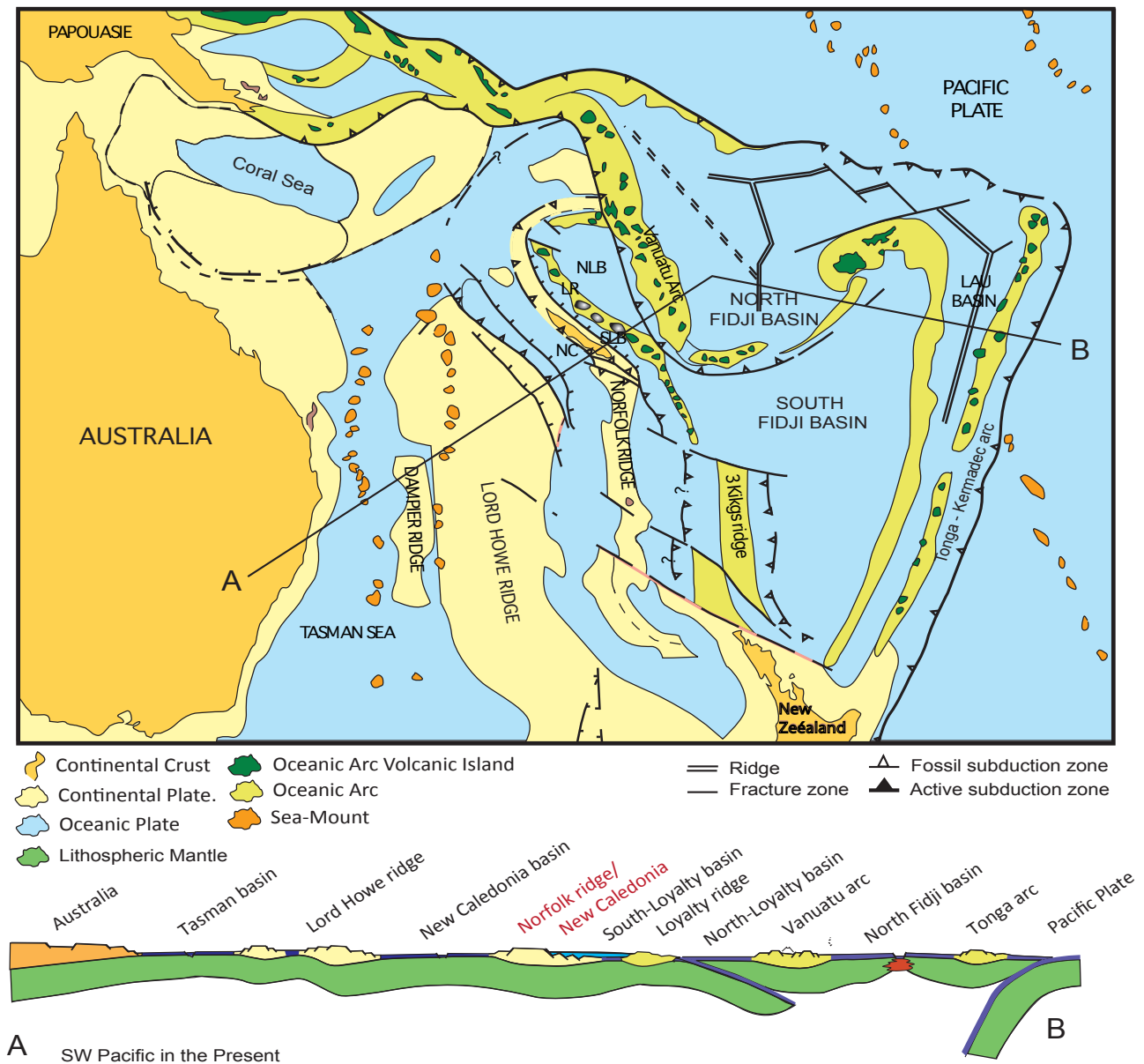


Figure III.1: Structural map of Southwest Pacific (modified from Cluzel *et al.*, 2001). NC: New Caledonia ; SLB : South Loyalty Basin ; NLB : North Loyalty Basin.

New Caledonia lies on the Norfolk ridge, 2000 km east of Australia (fig. III.1). Both the ridge and the island form part of a tectonic patchwork of Permian to Eocene volcano-sedimentary terranes that were amalgamated during two periods of convergence, the first in the Early Cretaceous (Rangitata orogen) (Paris, 1981) and the second in the Late Eocene (Alpine orogen) (Paris, 1981; Aitchison *et al.*, 1995). The two periods were separated by the opening of marginal basins such as the Late-Cretaceous to Paleocene Tasman Sea and the

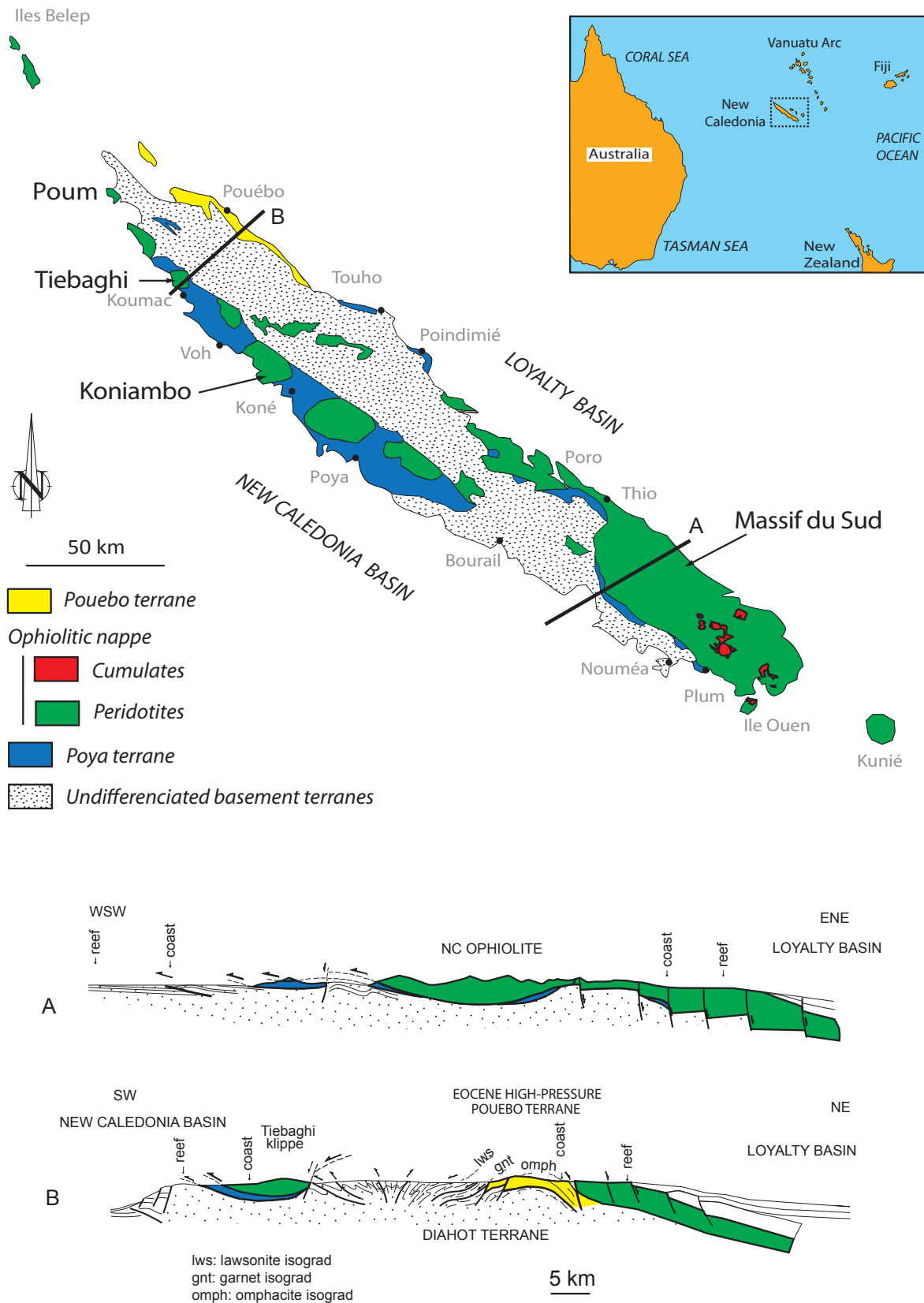


Figure III.2: Simplified geological map of the New Caledonia, showing the localization of the ophiolitic massifs presented in this study (modified after Cluzel *et al.*, 2001). The Pouebo terrane (not developed in this paper) consists of a melange of eclogite-facies magmatic rocks genetically related to the Poya terrane which were metamorphosed in the northeast dipping subduction (Cluzel *et al.*, 1994, 2001; Rawling and Lister, 2002; Fitzherbert *et al.*, 2004; Spandler *et al.*, 2004, 2005; Fitzherbert *et al.*, 2005).

Caledonian and South Loyalty Basins. Allochthonous Cretaceous to Paleocene ophiolites now overlie Carboniferous–Eocene basement of the island of New Caledonia.

The Poya volcanic terrane is exposed on both sides of the northern part of the island. It is overlaid by three small ultramafic bodies, the Koniambo Massif, the Tiebaghi Massif and the Poum Massif and the much larger Massif du Sud that forms most of the southern part of the island (fig. III.2). These massifs are the focus of our study.

III.2-1. The magmatic Poya terrane.

The Poya terrane is mainly exposed between Noumea and Koumac on the west coast of New Caledonia, as well as beneath the peridotites on the east coast (Poindimié and Touho sectors) (fig. III. 2). The Poya terrane is interpreted as a set of tectonic slices of oceanic crust that were scraped off the down-going plate (the South Loyalty Basin), in front of the Loyalty arc, and then thrust “en bloc” onto the Norfolk Ridge basement during the Late Eocene (Cluzel *et al.*, 2001).

Although some previous studies (*e.g.* Paris, 1981) argued that Poya terrane is autochthonous, an allochthonous origin, based upon tectonic, geochemical and stratigraphic evidence (Aitchison *et al.*, 1995; Cluzel *et al.*, 1997; 2001; Eissen *et al.*, 1998), is now widely accepted. Likewise, considering the chemical composition of both terranes, it is now clearly established that the Poya terrane cannot be considered as the detached cover of the overlying ultramafic terrane (Eissen *et al.*, 1998).

Cluzel *et al.* (1994, 1997, 2001) Aitchison *et al.* (1995) and Eissen *et al.* (1998) have described the petrological, mineralogical, geochemical and micropaleontological aspects of the terrane, which may be summarized as follows. The Poya terrane is mainly composed of pillow basalts and dolerites with minor abyssal argillites that contain Campanian to Late Paleocene or Early Eocene radiolarians. MORB-type tholeiites dominate (ca. 90%) but minor back-arc basin basalts (BABB, ca. 5%), and ocean island basalts (OIB) are also present (Eissen *et al.*, 1998; Cluzel *et al.*, 2001). Calcareous sediments containing Early- to Mid-Eocene foraminifera are interlayered with the back-arc and ocean island basalts (D. Cluzel, unpublished data), which probably represent small seamounts on older (Campanian–Early Eocene) MORB crust.

Boninites are found in rare, small outcrops close to the serpentinized peridotite thrust sheets near Koné (fig. III.2). These black and extremely well-preserved glassy rocks occur as dykes or pillow lavas. Although these boninites appear to form part of the Poya terrane,

isotopic data published by Cameron *et al.* (2003) demonstrate that these rocks are petrogenetically and tectonically unrelated to the magmatic terrane.

III.2-2. The New Caledonian Ultramafic Nappe.

Ultramafic rocks, mainly harzburgites and minor dunites, outcrop extensively throughout New Caledonia. The largest continuous massif (the Massif du Sud) occurs in the south of the island. Smaller isolated klippe along the west coast of the main island (La Grande Terre) are connected to submarine outcrops that extend approximately 300 km north of the island (Collot and Missègue, 1988). The ultramafic rocks are thought to be oceanic lithosphere of the Loyalty Basin that was obducted at the end of the Late Eocene when the Loyalty arc collided with the Norfolk continental ridge (Collot *et al.*, 1986; Aitchison *et al.*, 1995; Cluzel *et al.*, 2001).

III.2-2.1. The Massif du Sud.

The Massif du Sud covers an area of approximately 6000 km² (fig. III.2). It is characterized by harzburgites with local intercalations of chromite-rich dunites and orthopyroxenites that are overlain by a lower crustal cumulate sequence containing dunite, wehrlite, pyroxenite and gabbro (fig. III.3) The cumulate rocks are restricted to the southern and the upper part of the massif (Prinzhofer, 1981).

The harzburgite from the mantle sequence consists of olivine (80 to 90%, locally serpentinized), orthopyroxene (10 to 20%) and minor spinel (b1%). Clinopyroxene is only found in pyroxenite dykes. On the eastern side of the Massif du Sud (Poro sector, fig. III.2), exceptionally fresh and well-preserved peridotites have primary mineralogical compositions identical to the more serpentinized rocks of the rest of the massif.

Cumulates from the Montagne des Sources (fig. III.2) area, consist of alternating dunites and gabbros at three superposed levels. At the bottom, ribbon-shaped, 1–10 m-thick folded layers of dunite rest directly on mantle harzburgites. The middle level is composed by various rock types - wehrlite, orthopyroxenite, clinopyroxenite and websterite - and the upper level is mainly composed of gabbro and gabbro-norite. As previously pointed out, mafic volcanic rocks comagmatic with the New Caledonia ophiolitic sequence are absent.

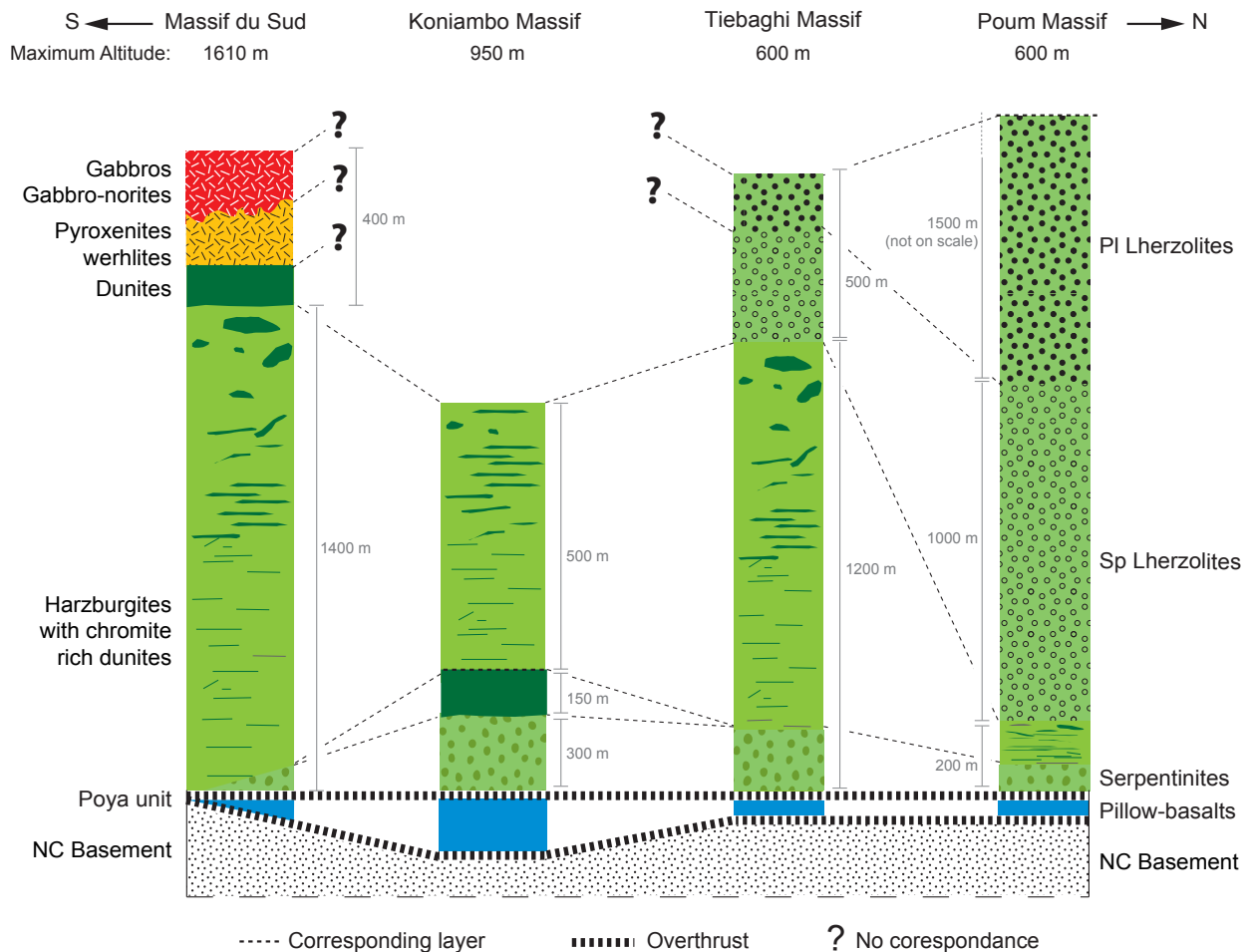


Figure III.3: Comparative and schematic stratigraphy column of the four studied massifs : the Massif du Sud, the Koniambo massif, the Tiebaghi massif and the Poum massif. Approximative thicknesses and maximum altitude are from Prinzhofer (1981; Massif du Sud), Audet (2008; Koniambo massif), Moutte (1979; Tiebaghi massif) and Sécher (1981; Poum massif).

III.2-2.2. The Koniambo massif.

The Koniambo massif, in the Koné area, is composed of three lithological assemblages that overly the Poya terrane: a strongly serpentinized harzburgite–dunite sequence at the base, followed by a spinel dunite sequence and a succession of sheets composed of harzburgite and minor dunite (fig. III.3) (Audet, 2008).

The basal harzburgite–dunite unit is totally serpentinized and highly silicified. The overlying dunites are homogenous and fine grained. Olivine, 30% serpentinized is associated with less than 1% of orthopyroxene and spinel.

The uppermost sequence is mainly composed of harzburgite and sheets of dunite. The proportion of orthopyroxene increases from the bottom to the top of the sequence. Clinopyroxene is locally present as an accessory phase in the upper part of the massif and rare dunite forms thin (b1 m) and discontinuous horizons.

III.2-2.3. The Tiebaghi massif and the Poum massif

These massifs occur at the far northwestern coast of the island. According to Moutte (1979) and Sécher (1981) the massifs are composed of pyroxene-rich mantle peridotite associated with pyroxenite and chromitite with no overlying crustal sequence (fig. III.3). The degree of serpentinization decreases from near 100% in the lower serpentinized and silicified layer to about 60% in the upper part of the massif. The proportion of pyroxene, first orthopyroxene and then clinopyroxene, also increases from the base to the top.

Harzburgite is the dominant lithology in the Tiebaghi massif, while the Poum massif is composed mainly of spinel and plagioclase lherzolites. The composition of the harzburgites is variable: the orthopyroxene content varies from 10 to 50% of the rock and coexists with minor spinel (1%) and diopside (up to 1%). This sequence alternates with ≤ 40 m thick dunite layers.

Spinel and plagioclase lherzolites from the upper units of the massifs exhibit porphyroblastic textures characterized by large orthopyroxene grains (5–12 mm) with diopside exsolution lamellae and moderately serpentinized olivine grains. Millimeter-sized spinel grains are associated with the orthopyroxene porphyroblasts. Clinopyroxene comprises 5–10% of the spinel lherzolites, and up to 15% of plagioclase lherzolites. It is sometimes interstitial, with lobate rims (fig. III.4), and is either associated with orthopyroxene and spinel or altered plagioclase. Plagioclase also displays rounded shapes and is typically interstitial between olivine grains (fig. III.4). It sometimes forms coronas around small rounded grains of pyroxene, olivine or spinel.

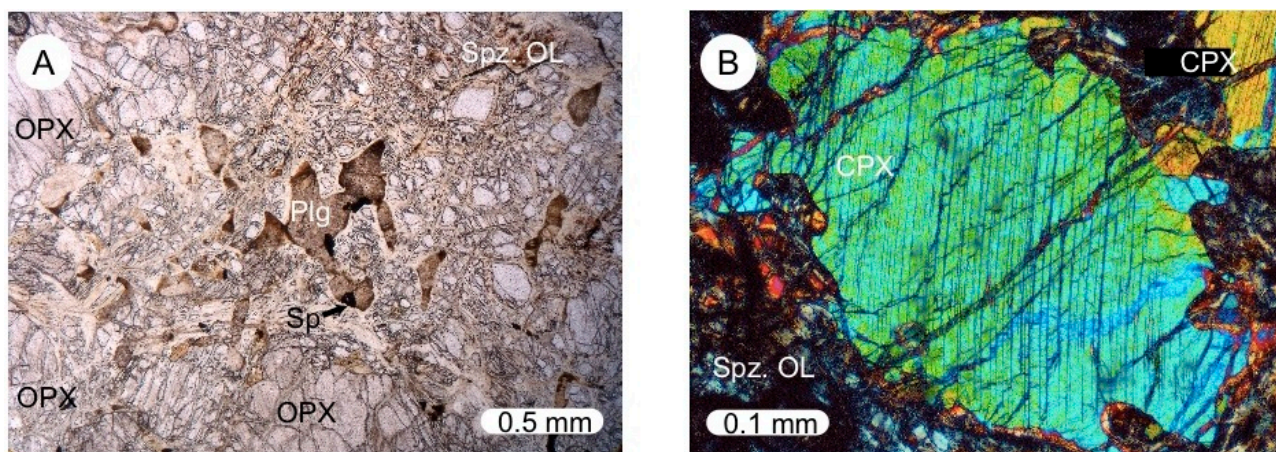


Figure III.4: Microtextures of plagioclase lherzolite from the Poum massif and spinel lherzolite from the Tiebaghi massif. A: Interstitial plagioclase between serpentinized olivine. B: Clinopyroxene with lobate rims in spinel lherzolite (Spz OL: Serpentinized olivine; OPX: Orthopyroxene; CPX: Clinopyroxene; Sp: Spinel; Plg: Plagioclase).

III.3. Geochemical data

Whole rock major and rare earth element (REE) analyses of samples from the Massif du Sud, the Koniambo, the Tiebaghi and the Poum massifs were performed at the LGCA (University of Grenoble, France) (Table III.1).

Concentrations of major elements were determined by ICP-AES using a Perkin Elmer 3000 DV spectrometer using the method of Cotten *et al.* (1995). Our results agree well with reference values of Govindaraju (1995) for the serpentinite standard UB-N. Analytical uncertainties are < 2% for SiO₂ and < 5% for other major elements (except for K₂O and P₂O₅, which are present in very low concentrations).

REE concentrations were determined by a method derived from Barrat *et al.* (1996) using an Agilent 7500ce ICP-MS. About 100 mg of powder were dissolved in a HF-HClO₄ mixture (5:1) in Teflon containers. Complete dissolution was achieved in steel jacketed PARR bombs for 5 days at 140 °C. REE were purified using AG50W-X8 200-400 mesh cation-resin ion-exchange columns. The international standard BHVO-2 was used to calibrate the ICP-MS, and the UB-N serpentinite standard was analyzed as an unknown. Measured blanks for each REE taken separately were generally much lower than 10pg and are thus negligible in comparison with the total amount of REE processed during sample analysis. The precision obtained by our method is indicated by the relative standard deviation (RSD) values, based on multiple determinations made in independent analytical procedures. The RSD values for all REE are < 5%, and results on UB-N are consistent with the values previously published by Garbe-Schonberg (1993).

The major element compositions of spinels (Table III.2) were obtained using Central Science Laboratory Cameca SX100 electron microprobe on thin sections at the University of Tasmania using pure metals and mineral standards.

Clinopyroxene crystals from 4 different samples (Table III.3) were separated to analyze their REE contents. Samples were crushed and sieved to retain the 160 to 200 µm fractions then clinopyroxene was separated using Frantz magnetic separator prior to hand picking and mounting into a 2.5 mm epoxy mount. The REE compositions were determined using an Agilent 7500cs ICPMS and a New Wave 193 nm solid state laser at the University of Tasmania. Ablation was performed using a 100 micron spot size with the laser pulsing at 10 Hz in a custom-made chamber in an He atmosphere. Concentrations were determined using the standard glass NIST 612 analyzed about every hour using ⁴³Ca (determined from the electron microprobe) as the internal standard element. A secondary standard glass (BCR-2)

was also analyzed at the same time as the samples. Measured values for the standard BCR-2 are similar to those published by Jochum and Nohl (2008).

Sample	xx3127	xx3131	Yaté 1	POR 6	POR11	Ti 2	Ti 48-06	Ti 50	Poum 2	Poum 3
Location	Koniambo	Koniambo	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud	Tiébaghi	Tiébaghi	Tiébaghi	Poum	Poum
Nature	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz
SiO ₂ (wt.%)	40.18	40.81	39.78	43.99	44.85	40.51	40.61	40.80	39.72	39.26
TiO ₂	0.002	0.003	0.001	0.001	0.004	0.030	0.013	0.014	0.020	0.010
Al ₂ O ₃	0.25	0.54	1.14	1.04	1.03	1.51	1.52	1.64	1.62	1.08
FeOT	7.37	7.13	7.32	8.23	7.89	8.36	7.67	7.68	7.76	7.77
MnO	0.11	0.10	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	39.38	40.63	41.96	46.77	45.45	38.70	38.09	38.55	37.52	38.86
CaO	0.14	0.36	0.14	0.40	0.44	1.67	1.48	1.53	1.85	1.17
Na ₂ O	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.02	<D.L.
K ₂ O	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.
P ₂ O ₅	<D.L.	<D.L.	0.00	0.06	0.13	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.13	<D.L.
LOI	10.80	9.78	8.67	0.19	0.13	9.01	9.60	9.15	11.33	11.34
SUM	98.23	99.33	99.15	100.79	100.04	99.93	99.08	99.47	99.93	99.61
La (ppm)	0.0112	0.0174	0.0175	0.0185	0.0418	0.0080	0.0014	0.0145	0.0067	0.0066
Ce	0.0139	0.0404	0.0350	0.0398	0.0864	0.0290	0.0014	0.0268	0.0150	0.0152
Pr	0.0013	0.0052	0.0038	0.0047	0.0092	0.0080	0.0004	0.0020	0.0017	0.0016
Nd	0.0055	0.0200	0.0124	0.0193	0.0327	0.0560	0.0042	0.0089	0.0089	0.0074
Sm	0.0021	0.0052	0.0021	0.0033	0.0057	0.0345	0.0097	0.0123	0.0088	0.0041
Eu	0.0009	0.0007	0.0004	0.0010	0.0016	0.0183	0.0054	0.0070	0.0050	0.0021
Gd	0.0032	0.0043	0.0018	0.0034	0.0051	0.0847	0.0425	0.0503	0.0378	0.0136
Tb	0.0007	0.0008	0.0003	0.0006	0.0010	0.0166	0.0098	0.0117	0.0096	0.0039
Dy	0.0056	0.0052	0.0023	0.0036	0.0061	0.1380	0.0954	0.1130	0.0877	0.0373
Ho	0.0015	0.0011	0.0006	0.0007	0.0014	0.0323	0.0245	0.0301	0.0236	0.0107
Er	0.0056	0.0039	0.0019	0.0023	0.0043	0.1140	0.0850	0.1050	0.0834	0.0402
Tm	0.0010	0.0008	0.0004	0.0004	0.0008	0.0184	0.0147	0.0175	0.0139	0.0071
Yb	0.0086	0.0075	0.0040	0.0039	0.0077	0.1310	0.1110	0.1270	0.0999	0.0531
Lu	0.0017	0.0016	0.0010	0.0010	0.0017	0.0208	0.0201	0.0219	0.0163	0.0091

Table III.1: Whole rock major and rare earth elements of the New Caledonia peridotites (b D.L.: Lower than the detection limit). REF.: References, corresponding to Govindaraju (1995) for major element concentrations and to Garbe-Schonberg (1993) for REE concentration (RSD: Relative Standard Deviation). Complete data are available online as a supplementary table.

III.3-1. Major elements.

Major element concentrations are typical of serpentized peridotite (loss on ignition ~10 wt.%). Samples from the northern massifs record large compositional range with wide variation in the Al₂O₃ and MgO contents and considerable scatter of CaO and SiO₂ (fig. III. 5c,d). Except for CaO, correlation trends observed for the lherzolites between element oxides and MgO abundance are consistent with those defined for abyssal peridotites (Niu *et al.*, 1997). In contrast, harzburgites in all the massifs are more homogeneous with lower Al₂O₃, Na₂O and K₂O and higher MgO contents.

Compared to modern peridotites from well-constrained tectonic settings (Ishii *et al.*, 1992; Niu, 2004; Hattori and Guillot, 2007), the lherzolites from northern massifs in New Caledonia are similar in composition to abyssal peridotite while harzburgites from the entire ophiolite are similar to typical Mariana forearc peridotites (fig. III.5).

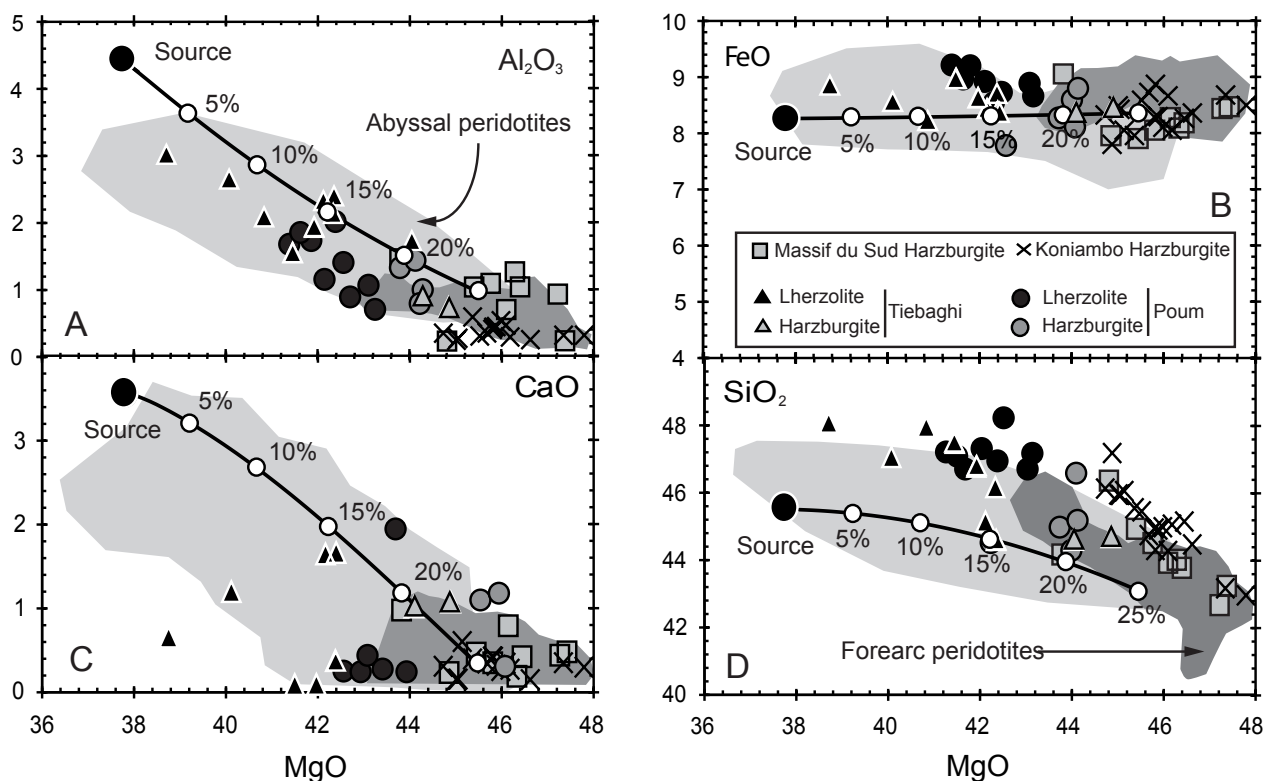


Figure III.5: Major oxides versus MgO diagrams for whole rocks of New Caledonia peridotites compared with calculated trends for residual peridotites using the model of Niu (1997). Element concentrations are recalculated to 100% on LOI-free basis. Data sources for abyssal peridotites and supra-subduction peridotites are from Niu (2004) and from Ishii *et al.* (1992) respectively. Source end-member is from McDonough and Sun (1995). The melting calculation assumed polybaric near-fractional melting of a spinel peridotite from 2.5 GPa to 0.4 GPa. Numbers along the trends correspond to percent melting.

III.3-2. Whole rock rare earth elements.

The whole rock REE contents in all samples is low, $<10^{-2}$ ppm. Each lithology has a distinctive pattern (fig. III.6): harzburgites from all massifs are characterized by marked enrichments of the LREE and HREE over the MREE (U-shaped patterns), and peridotites from northern massifs (Tiebaghi and Poum) are slightly less depleted in M- and HREE than those from the centre (Koniambo) and south (Massif du Sud) of the island. Prinzhofer and Allègre (1985) reported systematic negative Eu anomalies, but our samples display both negative and positive Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.33\text{--}6.78$). The REE contents of lherzolites from the northern massifs are different to those of the harzburgites. The lherzolites show strong LREE depletion with a slight enrichment in La-Ce-Pr and the plagioclase lherzolites are systematically more REE-enriched than the spinel lherzolites.

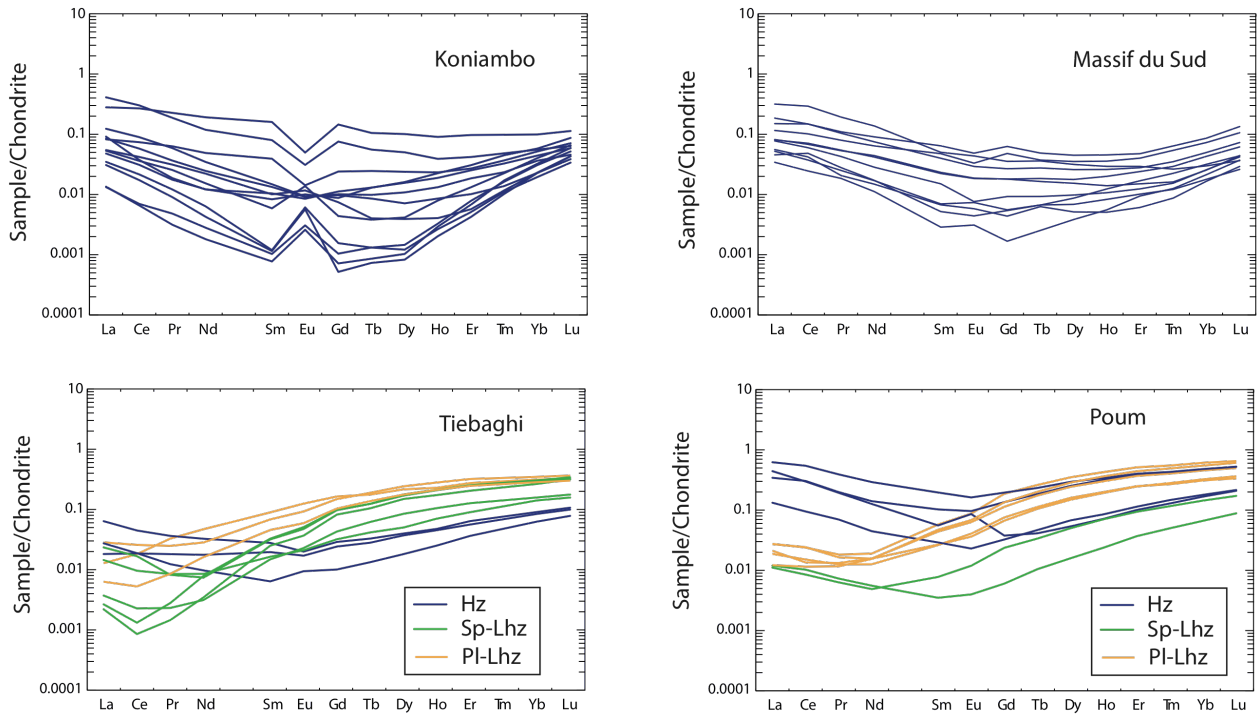


Figure III.6: Chondrite C1-normalized REE diagram for whole rock compositions of New Caledonia peridotites. (A) peridotites from the Massif du sud, (B) peridotites from the Koniambo massif, (C) Peridotites from the Tiebaghi massif, and (D) peridotites from the Poum massif. Chondritic values are from Anders and Grevesse (1989).

III.3-3. Spinel.

Sample	Nature	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	NiO	ZnO	CaO	SUM	Cr#	Mg#	Fe ₃ #
<i>Massif du Sud</i>															
25-1A chr2	H _z	0.03	0.02	14.72	50.89	24.39	9.73	0.13	0.07	0.22	<D.L.	100.20	0.70	0.47	0.07
25-1A chr4	H _z	0.03	0.02	13.21	51.60	24.52	9.60	0.16	0.08	0.23	0.01	99.47	0.72	0.48	0.08
15-1B chr2	H _z	0.02	<D.L.	17.92	50.72	18.85	11.67	0.16	0.03	0.03	0.02	99.42	0.66	0.56	0.02
15-1B chr3	H _z	0.02	0.02	17.58	50.35	19.90	11.08	0.13	0.02	0.17	<D.L.	99.27	0.66	0.53	0.03
<i>Koniambo massif</i>															
xx3142 chr1	H _z	<D.L.	0.01	22.08	47.61	16.47	11.81	0.32	0.08	0.23	<D.L.	98.95	0.59	0.56	<0.01
xx3141 chr3	H _z	<D.L.	0.03	23.80	47.23	13.60	14.07	0.25	0.07	0.17	<D.L.	99.55	0.57	0.65	<0.01
xx3134 chr2	H _z	<D.L.	0.01	27.65	42.11	15.36	13.52	0.25	0.07	0.13	<D.L.	99.31	0.51	0.62	<0.01
xx3124 chr1	H _z	<D.L.	0.02	15.46	55.62	15.52	11.87	0.31	0.06	0.18	<D.L.	99.37	0.71	0.58	<0.01
<i>Tiebaghi massif</i>															
8-10l chr2	Sp-Lhz	0.02	0.03	40.02	28.06	15.10	16.08	0.11	0.20	0.11	0.01	99.74	0.32	0.69	0.02
8-10l chr3	Sp-Lhz	0.03	0.03	38.96	30.32	13.30	17.18	0.08	0.18	0.18	0.01	100.26	0.34	0.73	0.02
8-10l chr4	Sp-Lhz	0.02	0.02	39.32	30.00	14.16	16.91	0.02	0.19	0.12	0.01	100.77	0.34	0.71	0.02
8-10l chr6	Sp-Lhz	0.03	0.03	38.22	30.71	13.45	17.08	0.09	0.23	0.03	0.02	99.90	0.35	0.73	0.02
<i>Poum massif</i>															
7-1A chr7	Pl-Lhz	0.05	0.34	23.56	41.15	21.94	12.14	0.18	0.14	0.19	0.10	99.79	0.54	0.57	0.06
7-1A chr9	Pl-Lhz	0.02	0.34	25.35	40.71	21.26	13.12	0.13	0.13	0.26	0.04	101.35	0.52	0.60	0.06
Poum 13	Pl-Lhz	0.02	<D.L.	43.25	23.47	14.51	16.98	0.17	<D.L.	<D.L.	<D.L.	98.68	0.27	0.72	0.02
Poum 11	Pl-Lhz	0.01	<D.L.	27.17	41.29	17.12	13.50	0.30	<D.L.	<D.L.	<D.L.	99.53	0.50	0.62	0.02

Table III.2: Spinel major element analyses of NC peridotites (H_z: harzburgites; Sp-Lhz: spinel-lherzolites; Pl-Lhz: plagioclase-lherzolites).

Spinel in plagioclase-free peridotite of the northern massif (fig. III.7) is relatively magnesian-rich (Mg# > 0.6) with low chromian content (Cr# ≈ 0.3) and plots in the field of abyssal peridotites. In contrast, spinel from the Massif du Sud and the Koniambo massif has

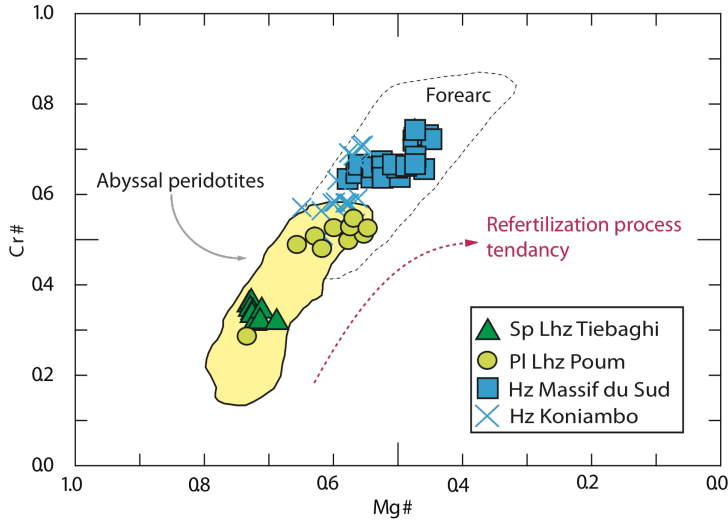


Figure III.7: Cr# versus Mg# from chromian spinels. Cr# and Mg# correspond respectively to $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ and $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$. Forearc peridotites are from Ishii *et al.* (1992) and abyssal peridotites are from Dick and Bullen (1984). Grey arrow indicates expected behavior of spinels from refertilized rocks (Le Roux *et al.*, 2007).

lower Mg# (0.4 to 0.6) and higher Cr# (0.55 to 0.75). Spinel from plagioclase lherzolites has compositions intermediate between the most fertile and the most refractory peridotites. Ti contents are significantly higher ($> 0.25\%$) than the other peridotite spinel ($< 0.1\%$).

III.3-4. Rare earth elements in clinopyroxene

Sample name	Ti 48-06	Ti 50	Ti 50	Ti 50	Ti 50	Poum 13	Poum 13	Poum 13	Poum 11	Poum 11	Poum 11	BCR-2	BCR-2
Cpx name	MA06a17	MA06a03	MA06a04	MA06a05	MA06a07	MA06a35	MA06a36	MA06a38	MA06a41	MA06a42	MA06a43	Standard	Reference
Ce	0.008	0.028	0.006	0.006	0.029	0.047	0.050	0.034	0.022	0.013	0.038	52.8	53.3
Pr	0.011	0.015	0.002	<D.L.	0.014	0.009	0.011	0.016	0.006	0.007	0.010	6.69	6.70
Nd	<D.L.	0.176	0.326	<D.L.	0.074	0.108	0.134	0.131	0.072	0.039	0.111	27.3	28.9
Sm	0.142	0.130	0.162	0.166	0.152	0.160	0.305	0.159	<D.L.	0.019	0.030	6.62	6.59
Eu	0.071	0.093	0.099	0.099	0.105	0.094	0.066	0.072	0.016	0.012	0.011	1.94	1.97
Gd	0.493	0.507	0.645	0.616	0.684	0.488	0.596	0.463	0.102	0.117	0.116	6.71	6.71
Tb	0.135	0.145	0.167	0.165	0.186	0.146	0.156	0.136	0.031	0.028	0.026	1.00	1.02
Dy	1.06	1.22	1.33	1.28	1.31	1.21	1.23	1.19	0.35	0.28	0.28	6.70	6.44
Ho	0.263	0.286	0.332	0.322	0.355	0.293	0.327	0.272	0.105	0.087	0.075	1.32	1.27
Er	0.849	0.922	1.06	1.06	1.05	0.993	1.05	0.992	0.339	0.355	0.275	3.69	3.70
Tm	0.126	0.143	0.169	0.165	0.159	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.530	0.510
Yb	0.854	0.880	1.04	1.08	1.06	0.996	1.14	0.985	0.480	0.352	0.388	3.62	3.39
Lu	0.130	0.125	0.152	0.140	0.144	0.159	0.154	0.152	0.065	0.058	0.056	0.530	0.500

Table III.3: Measured clinopyroxene rare earth element concentrations. Values for the reference material BCR-2 are from Jochum and Nohl (2008).

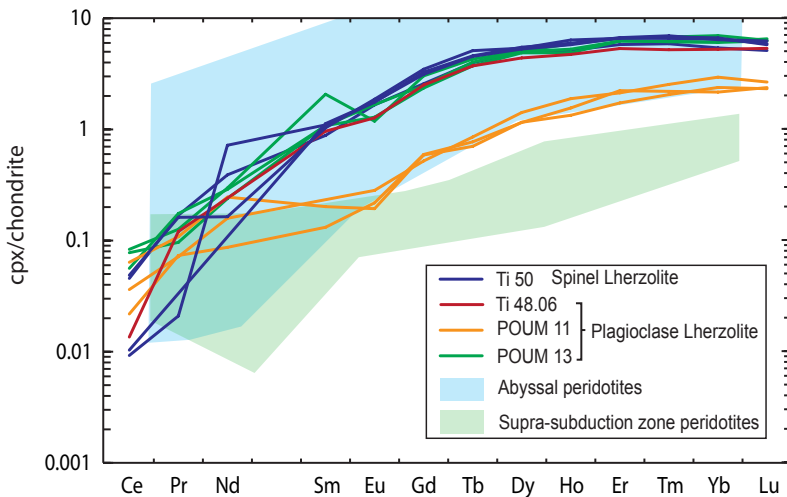


Figure III.8: Chondrite C1-normalized REE patterns for the clinopyroxene from the northern massifs of New Caledonia. Clinopyroxene fields are from Johnson *et al.* (1990) and Johnson and Dick (1992) for abyssal peridotites, and from Parkinson *et al.* (1992) for supra-subduction peridotites. Normalized as in Figure. III.6.

All clinopyroxenes analyzed in this study have steeply plunging LREE patterns with flat to humped M- to HREE pattern (fig. III.8). They are similar to abyssal peridotites (Johnson *et al.*, 1990; Johnson and Dick, 1992) but different from supra-subduction peridotites (Parkinson *et al.*, 1992). Clinopyroxene from plagioclase lherzolites (Ti 48.06, Poum 11 and Poum 13; Table III.3) display negative Eu anomalies ($Eu/Eu^*=0.46$ to 0.75) that result from equilibration with the plagioclase. Clinopyroxene from the sample Poum 11 has lower REE contents than in other samples which suggests a higher degree of partial melting.

III.4. Discussion

Our new geochemical data show that the differences between peridotites from the Massif du Sud and the northern massifs are probably due to various degrees of partial melting. However, special features such as LREE enrichment marked by U-shaped patterns require an additional process.

The discussion below begins with the possible relationships between origin of the New Caledonia ophiolite, the degree of partial melting, and the processes responsible for the LREE enrichment and U-shaped REE patterns. We then use these results to shed some light on the geodynamic settings in which the rocks formed.

III.4-1. Effects of serpentinization.

First we evaluate the influence of serpentinization on the chemical element budgets of the peridotites. The effects of the serpentinization on element mobility are now well documented (*e.g.* Niu, 2004; Iyer *et al.*, 2008; Deschamps *et al.* 2009). For example, it is now clearly established that the high field strength elements (HFSE) are largely immobile both during hydration on the seafloor (Niu, 2004) and during serpentinization of forearc mantle (You *et al.* 1996). Niu (2004) showed that major elements are generally immobile if the serpentinization only affects the olivine, in which case only MgO is generally slightly depleted. However, when clinopyroxene is altered, CaO is removed. This observation explains why CaO concentrations in the lherzolites are so scattered in Figure III.5.

The origin of the LREE enrichment is unclear. Although some studies suggest that LREE are enriched during the hydration of the peridotites (Niu, 2004), most studies have concluded that LREE enrichment in serpentinized abyssal peridotites is related to post-melting refertilization rather than hydrothermal alteration (Navon and Stolper, 1987; Bodinier *et al.*,

1990; Takazawa *et al.*, 1992; 2003; Niu, 2004; Li and Lee, 2006). Deschamps *et al.* (2009) showed that the REE remain immobile during serpentinization of abyssal and forearc peridotites. Finally, the crystallization of interstitial plagioclase in our lherzolites also indicates a secondary melt impregnation since several studies (*e.g.* Müntener *et al.*, 2004; Piccardo *et al.*, 2007) show that plagioclase in ultramafic rocks derives from the crystallization of ascending melts.

III.4-2. Origin of the protoliths.

Eissen *et al.* (1998), Crawford *et al.* (2003), Whattam (2008) and Whattam *et al.* (2008) suggested that the New Caledonia ophiolite is a supra-subduction forearc mantle nappe. Our results are in partial agreement with this hypothesis.

Refractory peridotites (harzburgites) from all the massifs display evidence of supra-subduction processes; these peridotites are highly depleted and have geochemical characteristics compatible with a forearc environment (fig. III.5, 7). An origin in highly refractory mantle is strongly supported by the high Cr in spinels (fig. III.7) which is generally thought to indicate hydrous melting in forearc settings (Dick and Bullen, 1984; Ahmed *et al.*, 2005). The hydrous melting hypothesis is bolstered by the positive Eu anomalies, which are also observed in peridotites from the Othris ophiolites and are explained by hydrous melting in the presence of Eu-enriched fluids (Barth *et al.*, 2008).

The presence of lherzolite in the northern massifs is more difficult to explain, because the degree of partial melting required to generate a lherzolite residue is much lower than that in the mantle wedge. Numerous studies of lherzolite massifs around the world have cited the lherzolites from New Caledonia as an example of the refertilization that results when mantle melts infiltrate refractory harzburgite (Takazawa *et al.*, 1992; 2003; Müntener *et al.*, 2004; Le Roux *et al.*, 2007; Piccardo *et al.*, 2007; Barth *et al.*, 2008). Partly on this basis it has been suggested that the majority of lherzolitc massifs actually represent re-fertilized rather than pristine mantle (Le Roux *et al.*, 2007). Nicolas and Dupuy (1984) concluded that the lherzolites from New Caledonia represent refractory upper mantle impregnated by liquid resulting from partial melting of a depleted source. Our samples show only rare mineralogical evidence for re-enrichment in the form of lobate outlines of clinopyroxene grains and the occurrence of interstitial plagioclase. Nevertheless, the slight enrichment in LREE relative to MREE that we observed in bulk rocks is inconsistent with a simple melt extraction process and suggests additional processes such as post-melting reaction between residual peridotite and LREE-

enriched melt (Navon and Stolper, 1987; Bodinier *et al.*, 1990; Takazawa *et al.*, 1992; 2003; Niu, 2004; Li and Lee, 2006).

III.4-3. Evaluation of partial melting degrees.

III.4-3.1. Results from major elements.

Major elements can be used to estimate the variations in the degree of partial melting (Niu, 1997; Takazawa *et al.*, 2000; 2003; Barth *et al.*, 2008), because whole rock compositions are not affected by melt percolation if the melt/peridotite ratio is low (Takazawa *et al.*, 1992). Compositional trends were calculated using the empirical model of Niu (1997), with pressure range of 2.5-0.4 GPa. The trends for polybaric near-fractional melting gave the best fit to the sample trends, particularly at the highest degrees of partial melting (fig. III.5). An isobaric batch-melting model was also applied and gave similar results (not shown here).

Except for CaO, all calculated trends fit reasonably well with element abundances. The polybaric near-fractional melting model defines a large range in Al₂O₃-MgO space (fig. III.5a), consistent with degrees of partial melting from about 5 to 20% for the northern massif samples, with a main group centered on 15%. Harzburgites from all massifs have high MgO contents, with very low CaO and Al₂O₃ which imply high degrees of partial melting (20-27%) (fig. III.5a,c). Moreover, the position of the harzburgites to the right of the melting trend can be explained by melting in hydrous conditions, since hydrous melting produces residua with higher MgO contents at a given partial melting degree (Barth *et al.*, 2008). This interpretation is also consistent with Cr content of spinel, since Cr# is higher than 0.55, which suggests high degrees of melting, probably under hydrous conditions, for all studied harzburgites.

Results obtained with the isobaric batch-melting model are essentially the same for the lherzolites, but suggest slightly higher degrees of partial melting for the most depleted samples. Furthermore, the FeO and SiO₂ contents of the residue are poorly constrained at a given MgO, using constant pressure. Sample trends are better constrained if pressure is allowed to vary from 2.5 to 0.4 GPa. As mentioned in section 1 of the discussion and illustrated in the CaO-MgO diagram (fig. III.5c), some of the Tiebaghi massif data plot away from the calculated trends. We attribute this Ca loss to hydrothermal alteration, a process which is confirmed by the width of the abyssal peridotite field that emphasizes the great variability of CaO in these rocks. Likewise, in the SiO₂-MgO diagram (fig. III.5d), all samples have slightly higher SiO₂ concentrations than those expected from polybaric near-fractional melting. Although late silica

enrichment is observed in the basal serpentinite layer of the New Caledonia ophiolite, it is uncommon in the upper layers. Furthermore, such SiO₂ enrichment is also observed in environments where no silica-rich fluid has circulated (Takazawa *et al.*, 2000; 2003; Niu, 2004; Barth *et al.*, 2008). Niu (2004) suggested that the high SiO₂ values are an artifact resulting from the slight MgO depletion commonly observed during serpentinization and amplification of the SiO₂ content by normalization of the data to 100 wt.% on an anhydrous basis.

III.4-3.2. Constraints from heavy rare earth elements

Melting trends computed with an incremental non-modal batch-melting model (dry melting) and fractional melting (Shaw, 1970) give very similar results, as shown in Figure III.9. The influence of fluid addition on the residue composition was calculated using the hydrous melting model of Bizimis *et al.* (2000). Parameters used in both models are shown in Table III. 4. The calculated partial melting degrees based on the REE are 13 to 20% for the peridotites from the Tiebaghi massif, 15% to 22% for the Poum massif (25% for one sample), and 20 to >25% for both Massif du Sud and Koniambo massif. These results are in good agreement with the results from major elements. Moreover, the hydrous melting trend better fit the bulk of the most depleted samples. This is consistent with previous observations from major elements (*i.e.* CaO vs MgO diagram) and spinel data, suggesting that the highly depleted samples were produced by a hydrous melting process, probably in a supra-subduction environment.

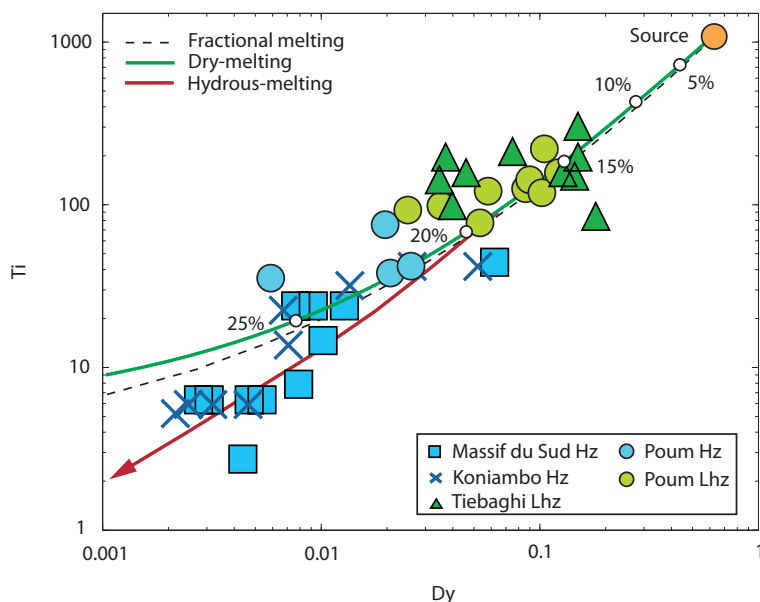


Figure III.9: Ti vs. Dy concentrations (in ppm). Dry melting trend shows residual compositions during dry melting (incremental non-modal batch melting at 0.1% increments) of a MORB source (from McDonough and Sun, 1995). Fractional melting model from Shaw (1970) is shown for comparison. Hydrous melting trend shows residual peridotite composition during hydrous melting using the model of Bizimis *et al.* (2000). The source is a residue of 18% dry melting of the MORB source. Numbers along the line indicate percent melting.

III.4-4. LREE re-enrichment and link with the Poya terrane.

III.4-4.1. Lherzolite refertilization.

	Dry melting	Hydrous melting
References Equations	Incremental non modal batch melting (Shaw, 1970)	Dynamic melting (Langmuir et al., 1977; Shaw, 2000)
Model parameters		
Source	Spinel lherzolite	
REE composition	McDonough and Sun, 1995 (enriched mantle source) Niu and Hékinian, 1997 (depleted mantle source)	Calculated from the Dry melting model
Partition coefficients	Niu and Hékinian, 1997	
Initial mineralogy		
Olivine	58%	68%
Orthopyroxene	19%	20%
Clinopyroxene	18%	7%
Spinel	5%	5%

Table III.4: References and parameters used for the dry and hydrous melting models.

To model the refertilization we used an incremental, non-modal batch-melting model (Shaw, 1970). The starting material consists of a spinel lherzolite with 58% olivine, 19% orthopyroxene, 18% clinopyroxene and 5% spinel. The REE contents were those of McDonough and Sun's (1995) pyrolite. Other parameters are in Table III.4 and the results are presented in Figure III.10. The

calculated melt has a flat MORB-type REE pattern similar to those of the undepleted MORB of the Poya terrane. The resulting residue reproduces the HREE and MREE trend of the lherzolites, but is strongly depleted in LREE whereas our lherzolites show slight enrichment in La and Ce (fig. III.10a). The measured patterns can be modeled by the mantle-melt interaction process proposed by Kelemen *et al.*, (1990); *i.e.* migration of 0.01 to 0.1% of LREE-enriched melts through a peridotite that had experienced prior MORB extraction (fig. III.10a).

The melting of a more depleted mantle source forms melts similar to the back arc basin basalts (BABB) of the Poya terrane (fig. III.10B) and the calculated REE contents of the residue are similar to those of the peridotites.

The small amount of melt needed to reproduce the LREE enrichment of the lherzolites has no influence on abundance of major elements and

incompatible elements such as Ti and the HREE (Niu, 2004; Barth *et al.*, 2008). Such small amount of melt can also account for the scarcity of mineralogical and textural evidence for refertilization. For comparison, the lherzolites from the northern Fizh block in Oman, in which textural evidence for refertilization is obvious, require the addition of 4 to 8% of MORB-type melts to account for their REE composition (Takazawa *et al.*, 2003).

This is also confirmed by clinopyroxene chemistry. Indeed, clinopyroxene composition is important to discriminate between rock forming processes, and there are meaningful

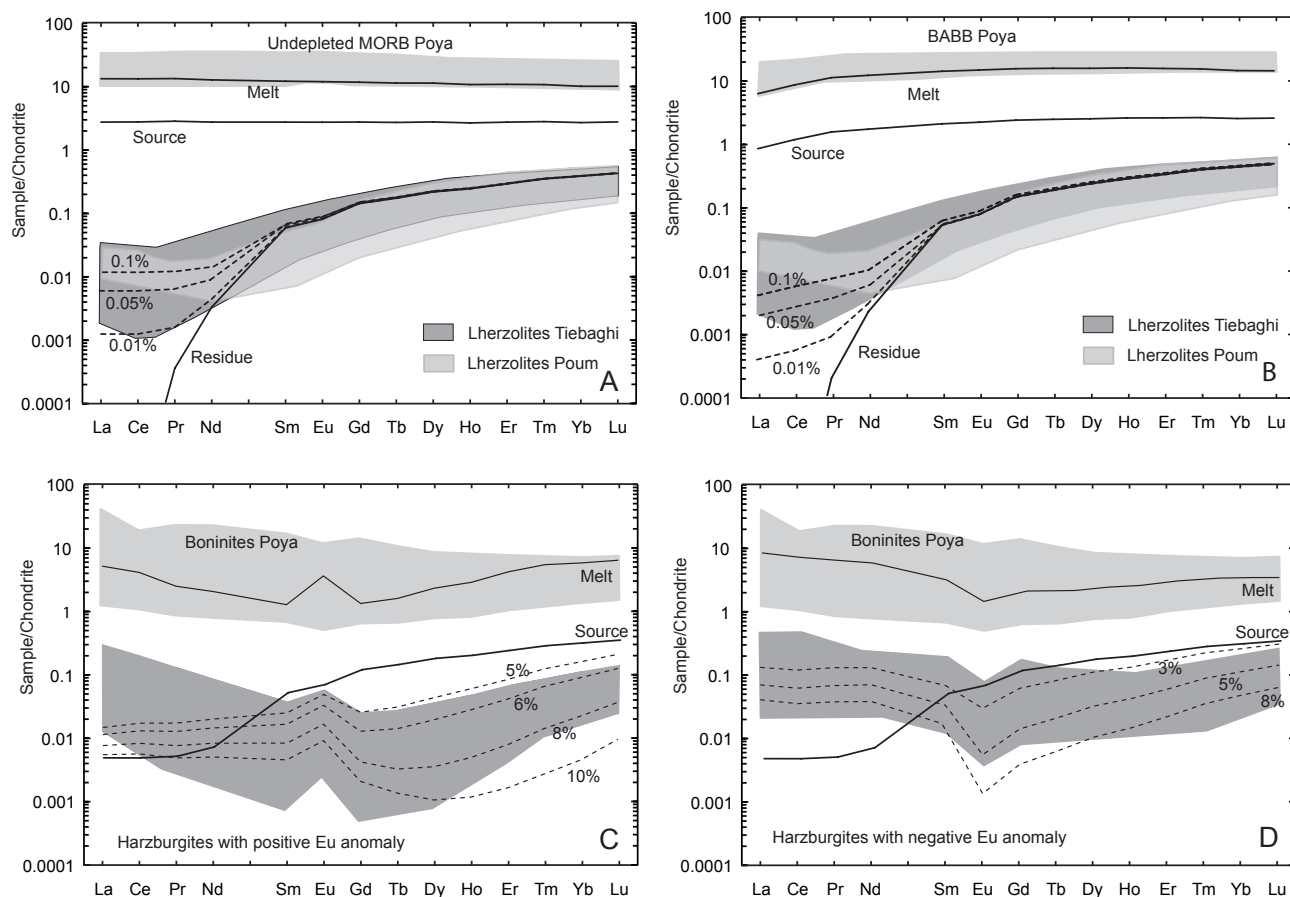


Figure III.10: Results of chondrite C1-normalized REE modeling using dry melting followed by melt-rock interaction (a, b) and hydrous melting (c, d). All parameters used in these models are in Table III.4. A: melt extracted from an enriched mantle source reacts with a residue of 18% melting. Ascending liquids from the deeper and more fertile part of the mantle react with a depleted peridotite in shallower parts of the mantle. The enriched mantle source corresponds to the pyrolite calculated by McDonough and Sun (1995). The undepleted MORB Poya field is from Cluzel *et al.* (2001). Percents indicate melt proportions used to refertilize the residue. B: Dry melting as in A, using an depleted mantle source. Depleted mantle source is from Niu and Hekinian (1997), and BABB Poya field is from Cluzel *et al.* (2001). C: Hydrous melting of a MORB depleted source that has experienced LREE enriched melt circulation (melt/peridotite ratio of 0.05%, first melting stage is estimated to 18%). Dashed lines show hydrous melting using the maximum concentrations in the fluid component calculated by Bizimis *et al.* (2000). Calculated melt is obtained with 5% of partial melting. New Caledonia boninite field is from Cameron (1989) and Audet (2008). Numbers along the line indicate percent melting of the second partial melting stage. D: Hydrous melting as C, using calculated hydrous fluid from Stolper and Navon (1994). Normalized as in Figure. III.6.

differences in composition between clinopyroxene from abyssal peridotites and those from supra- subduction peridotites. REE contents in clinopyroxene are highly sensitive to refertilization processes (Muntener *et al.*, 2004; Le Roux *et al.*, 2007; Piccardo *et al.*, 2007). Thus, clinopyroxene can be used as a petrogenetic indicator to characterize the geotectonic setting of ophiolite complexes (Bizimis *et al.*, 2000). In the New Caledonia lherzolites, the clinopyroxene chemistry does not show the LREE inflections observed in the whole rocks (fig. III.8). Niu (2004) made the same observation for abyssal peridotites and proposed two alternative explanations (a) that the ascending melt was too cold to react with the

clinopyroxene and instead was trapped as LREE-enriched films along grain boundaries; (b) that only the clinopyroxene rims are affected by melt circulation. Our analyses were made on the cores of the clinopyroxene grains which are unaffected by the refertilization.

The modeling also suggests that the plagioclase lherzolites are more influenced by melt circulation than the spinel lherzolites ($\sim 0.1\%$ of melt cf. 0.01%). This is in agreement with previous studies (*e.g.* Muntener *et al.*, 2004; Piccardo *et al.*, 2007) that showed that plagioclase lherzolites are hybrid rocks resulting from variable plagioclase addition by percolating melts to pre-existing spinel lherzolites. These conclusions are supported by our spinel compositions (fig. III.7), which are high in Cr compared to the spinel lherzolites. Refertilization has been shown to significantly increase the Cr# in spinel at a given Mg# (Le Roux *et al.*, 2007). Moreover, given that Tartarotti *et al.* (2002) have demonstrated that high Ti in spinel is related to melt impregnation, the high TiO₂ content also provides evidence of melt circulation.

We therefore propose that the lherzolites of the northern massifs may represent the residue left after the extraction of undepleted MORB melt which was refertilized by the infiltration of a very small amount of LREE-enriched melt (Navon and Stolper, 1987; Bodinier *et al.*, 1990; Takazawa *et al.*, 1992; 2003; Li and Lee, 2006).

III.4-4.2. U-shaped pattern in harzburgites.

The conclusions reached on LREE enrichment of lherzolites can be extended to harzburgites. Indeed, many residues have ratios of light to heavy REE that are too high to be explained in term of residue of equilibrium partial melting (Prinzhofer and Allègre, 1985; Nicolas, 1989). U-shaped REE patterns are not only observed in the New Caledonia ophiolite, but also in parts of the Othris ophiolite (Barth *et al.*, 2008), the Yarlung Zangbo ophiolite (Dubois-Cote *et al.*, 2005), and the Trinity ophiolite (Gruau *et al.*, 1998). At least three distinct mechanisms have been proposed to account for U-shaped patterns; (i) sequential disequilibrium melting (Prinzhofer and Allègre, 1985), (ii) mantle metasomatism (*e.g.* Bodinier *et al.*, 1990) and (iii) contamination by crustal sources (*e.g.* Gruau *et al.*, 1998 and references herein).

Prinzhofer and Allègre (1985) explain the U-shaped pattern on the New Caledonia peridotites by melting that began in the garnet field and finished in the plagioclase field. Although this model is mathematically consistent, it is physically improbable, as partial melting of peridotites typically never occurs in the plagioclase field (Niu, 2004). Gruau *et al.* (1998) proposed contamination by crustal materials on the basis of Sr and Nd isotope data.

The New Caledonia peridotites are too depleted to measure Sr and Nd isotopic compositions and we cannot use this approach. Nevertheless, a metasomatic event represents a good alternative to explain the LREE enrichment observed in harzburgites and dunites, as fluid migration is very common in subduction zones (Stolper and Newman, 1994; Bizimis *et al.*, 2000; Dubois-Cote *et al.*, 2005). It is possible that the fluid was derived in part from continental sediment, in accord with Gruau *et al.*'s (1998) model.

REE behavior in such environment is difficult to reproduce with a classical batch-melting model, because of the numerous components that could contribute to the REE budget (*e.g.* fluid from various types of sediment or from fresh or serpentinized basalt and peridotite). In peridotites from both Massif du Sud and Koniambo massif, MREE are 10 times more depleted than HREE in lherzolites. Accounting for such depletion with a simple batch-melting model requires a degree of melting of at least 30%, which is unrealistic in a forearc environment. Furthermore, neither batch melting nor fractional melting can account for U-shaped patterns (Prinzhofer and Allègre, 1985). Such depletion requires at least two stages of partial melting. Bizimis *et al.* (2000) modeled hydrous melting using a dynamic melting model to account for the REE budget of clinopyroxenes in peridotites from the supra-subduction ophiolitic complex on the Hellenic Peninsula. The model was also used to explain the U-shaped pattern of peridotites from the Vourinos ophiolite and from the Metalleio, Eretria, and eastern Katáchloron sub-massifs (Othris ophiolite) (Barth *et al.*, 2008). Although it reproduces the MREE and HREE contents, the hydrous melting model gives lower LREE contents than observed, which implies that the depleted source and/or hydrous fluids are more enriched in LREE than those used in their model.

From our modeling we conclude that the chemical features of forearc peridotites are best explained with low to medium degrees of hydrous melting of a refertilized source that has previously experienced about 20% of dry melting (fig. III.10C, D). The compositions of peridotites with negative Eu anomalies are reproduced in a model involving the partial melting in the presence of highly LREE enriched fluid following Stolper and Newman (1994). The peridotites with positive Eu anomalies, in contrast, are explained by the infiltration of Eu-enriched hydrous fluid as proposed by Bizimis *et al.* (2000). The relatively poor fit of the model with the data in fig. III.10C is attributed to a difference in composition between modeled fluid from Bizimis *et al.* (2000) and the fluid that circulated through the forearc mantle. The real fluid was probably closer in composition to the fluid modeled by Stolper and Newman (1994) (fig. III.10D).

Melts that result from this type of melting display U-shaped REE patterns similar to those of boninites. This observation is consistent with previous studies that demonstrated that boninites are generated by hydrous melting of refractory peridotite (*e.g.* Crawford *et al.*, 1981; Bizimis *et al.*, 2000; Arndt, 2003). A link between boninites and harzburgites in New Caledonia is strongly supported by the study from Marchesi *et al.* (2009) which shown that ultra-depleted, boninite-type, melts were at the origin of the gabbroic cumulates of the Massif du Sud.

In our model, we conclude that most of New Caledonia ophiolite (*e.g.* the Massif du Sud and the Koniambo Massif) resulted from a second stage of partial melting of a source that had already experienced MORB depletion. This source is comparable to that of the lherzolites that form the northernmost massifs (Tiebaghi and Poum massifs).

III.4-5. Implications of the geochemical model for the geodynamical constraints.

Previous studies show that two periods can be distinguished within the tectonic evolution of the Southwest Pacific (Cluzel *et al.*, 1994: 2001; Aitchison *et al.*, 1995; Auzende *et al.*, 1995; Ali and Aitchison, 2000; Auzende *et al.*, 2000). The period from the Campanian to Paleocene is marked by the opening of marginal basins followed by a convergence during the Eocene. Our results suggest that the mantle section of the New Caledonia ophiolite has recorded two distinct melting stages, *i.e.*, dry melting consistent with an oceanic ridge environment, and hydrous melting is related to a supra-subduction environment. This implies some modifications of the previous model proposed by Cluzel *et al.* (2001), and Whattam *et al.* (2008). We therefore suggest the following scenario for the evolution of the Norfolk Ridge-Loyalty arc system:

Campanian to Paleocene: The opening of the South Loyalty Basin started at ca. 83 Ma (fig. III.11a), with the production of both the undepleted MORB that dominate the Poya terrane (Aitchison *et al.*, 1995; Eissen *et al.*, 1998; Cluzel *et al.*, 2001) and the associated lherzolite residue.

Eocene: The BABB of the Poya Terrane are younger (Mid-Eocene) than most of the undepleted MORB (Campanian to Late Paleocene) and in contrast with the latter, display the isotopic signature of depleted mantle (Cluzel *et al.*, 2001). Nevertheless, both erupted in the same basin (Eissen *et al.*, 1998). Although the occurrence of BABB is considered as a minor feature, the coexistence of BABB and MORB illustrates the heterogeneity of their mantle source, the origin of which remains problematical. Eissen *et al.*, (1994) made similar

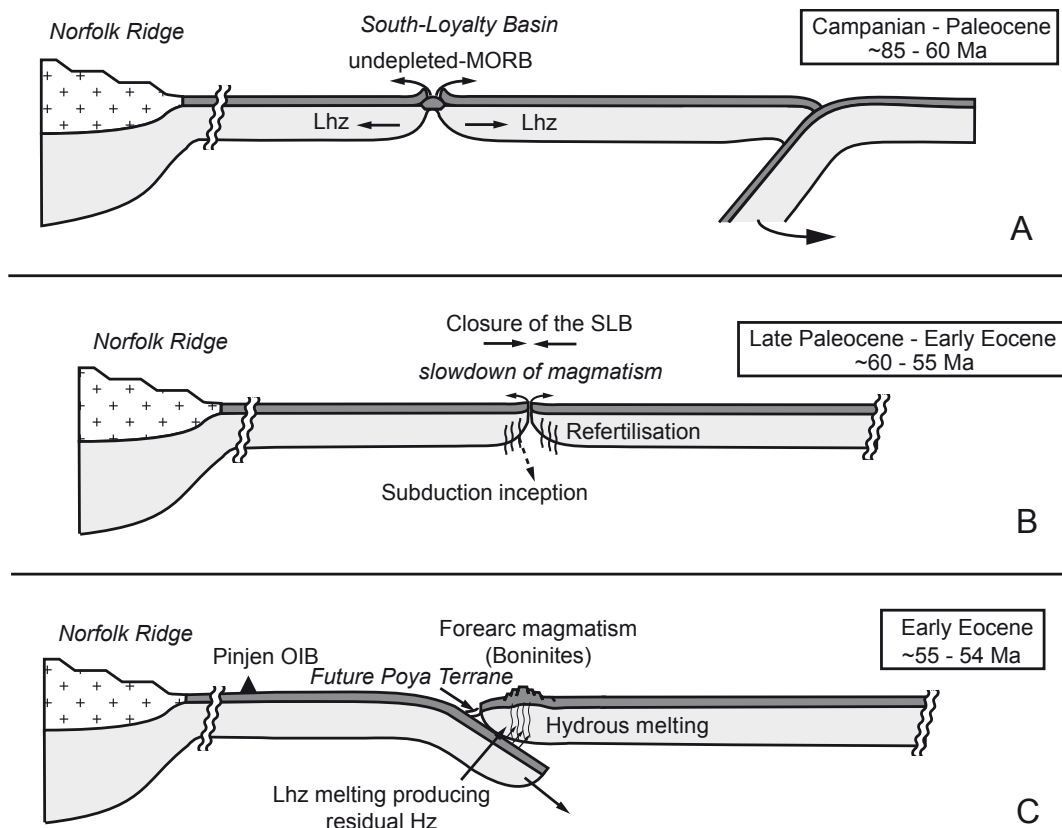


Figure III.11: Profile sketch of the Campanian (A) to Mid-Eocene (C) evolution of the South Loyalty Basin (see text for more details). A: Campanian to Paleocene. Opening of the South Loyalty Basin, with the formation of undepleted MORB with equilibrium residue (lhz: lherzolite), associated with the slab withdrawal east to the Gondwana margin. B: Late Paleocene to Early Eocene. The closure of the South Loyalty Basin leads to the refertilization process affecting the depleted lherzolites. The NE-dipping subduction starts at (or near) the spreading ridge center. C: Early Eocene to Mid-Eocene. The ~55 age corresponds to the inception of the subduction, with associated forearc magmatism. The dehydration of the slab is responsible for the second stage of partial melting of the forearc peridotites (residual harzburgites, *i.e.* the future New Caledonia ophiolite), probably forming boninitic melts. The future Poya terrane corresponds to the accretionary prism linked to the NE-dipping subduction.

observations in the North Fiji Basin and postulated interference between an enriched plume-like and a normal shallow source. The slight depletion in Nb-Ta of the back-arc basin tholeiites may result from formation from a mantle source previously affected by supra-subduction processes.

The period of convergence, which started at the Paleocene-Eocene boundary (ca. 55 Ma), is marked by the emplacement of slab melts within the ophiolite (Cluzel *et al.*, 2006) (fig. III. 11c). The driving mechanisms responsible for the initiation of the NE-dipping subduction in the South Loyalty Basin remain unclear, because the opening of both Tasman Sea and New Caledonia Basin was completed at this time (Aitchison *et al.*, 1995; Cluzel *et al.*, 2001). Eissen *et al.* (1998) proposed that opening of the North Loyalty basin combined with northward motion of the Australian plate generated the regional compression responsible to the inception of the NE-dipping subduction. Crawford *et al.*, (2003), in contrast, proposed that reactivation

of a recently extinct spreading ridge accounted for the inception of subduction. Based on this hypothesis, Whattam *et al.* (2008) suggested that the BABB represent proto-forearc crust that formed after the inception of the NE-dipping subduction at the spreading ridge axis. In fact, there is abundant evidence for the initiation of this subduction at or next the axis of the South Loyalty ridge. The occurrence of both abyssal- and supra-subduction peridotites within the same ophiolite is usually explained by intra-oceanic thrusting and forced subduction at a mid-ocean ridge (*e.g.* Insergueix-Filippi *et al.*, 2000; Barth *et al.*, 2008; Dilek *et al.*, 2008). The coexistence of contemporaneous ridge volcanism and arc-related magmatism in New Caledonia also argue for this hypothesis. Moreover, the position of the Poya terrane as the accretionary prism of the NE-dipping subduction probably results from the difficulty of subducting young and thus hot lithosphere.

It is possible that the refertilization process that affected the lherzolites could have occurred during the conversion of the spreading center to the east-dipping subduction zone (fig. III.11b). Previous studies have shown that refertilized peridotites exhumed in spreading ridges formed during magma-poor periods when liquids stagnate and react with the surrounding mantle (Muntener *et al.*, 2004). Models of subduction inception at spreading centres suggest that MORB magmatic activity does not stop abruptly but progressively decreases (Insergueix-Filippi *et al.*, 2000).

The complete cessation of MORB magmatism is followed by the production of forearc melts (fig. III.11c). Residual high temperatures associated with ridge activity, together with expulsion of hydrous fluid from the slab, lead to the genesis of boninitic melts (Crawford *et al.*, 1981; Cameron *et al.*, 1983; Cameron, 1989; Insergueix-Filippi *et al.*, 2000; Arndt, 2003; Ishizuka *et al.*, 2006). Insergueix-Filippi *et al.* (2000) established that boninitic magmatism starts ca. 3-4 m.y. after the initiation of subduction, and climaxes a few million years later, suggesting that boninites could have erupted in the Paleocene or early Eocene (fig. III.11c). However, boninites can also form during forearc spreading such as that documented in the Hunter Ridge and northern Tonga (Faloon *et al.*, 2008) so that the New Caledonian boninites could potentially have formed at any time between inception of the subduction zone and the obduction of the ophiolite. The small quantity of boninites observed in New Caledonia contrasts with large lava flows expected for this kind of magmatic activity (Arndt, 2003). Likewise, the structural position of the boninites, which are sandwiched between the undepleted MORB and the peridotites, is problematic if we believe that they represent the magmatic crust of the New Caledonia ophiolite. To account for this problem, Crawford *et al.* (2003) suggested that this crustal section was sliced off as an earlier allochthonous unit that

subsequently was over-ridden by the uppermost mantle section (*i.e.* the ophiolitic nappe). They propose that boninites may have been common throughout the forearc prior to erosion during obduction.

III.5. Conclusions

Based on our study on four massifs (the Massif du Sud, the Koniambo, the Tiebaghi and the Poum massifs), we infer that the lherzolites from the northern part of the New Caledonia ophiolite may be comparable to abyssal peridotites. These lherzolites likely represent the equilibrium residue of the undepleted MORB terrane formed from Late Cretaceous to Paleocene during the opening of the South Loyalty Basin (Poya terrane). The slowdown of the magmatism activity due to the transition from accretion to convergence in the South Loyalty Basin could be responsible for the refertilization of lherzolites by LREE enriched melts.

The lherzolites underwent a second stage of partial melting during Early Eocene in a forearc environment. This second melting stage is responsible for the genesis of boninitic melts and highly depleted peridotites (*i.e.* harzburgites) that form the bulk of the ophiolite.

The occurrence of both styles of melting regime – ridge-associated melting and forearc hydrous melting – within the same ophiolite can only be explained by a forced inception of subduction at or near an active spreading center.

Acknowledgements

The analytical work has been supported by the Province Sud de la Nouvelle-Calédonie through funds awarded to Christian Picard during his stay in New Caledonia. We thank Nick Arndt for its very helpful suggestions and comments on this manuscript. We thank Sarah Bureau and Christèle Poggi for their help during the laboratory and analytical work at the Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, University Joseph Fourier. We thank Francis Coeur for the preparation of rock powders, François Sénebier for mineral separations and Laurence Coogan, Sarah Dare and Andrew Kerr for their very helpful reviews.

References

- Ahmed, A.H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M. and Rahimi, A., 2005. Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Research* 138 (3-4), 225-234.
- Aitchison, J., Clarke, G.L., Meffre, S. and Cluzel, D., 1995. Eocene arc-continent collision in New Caledonia and implications for regional Southwest Pacific tectonic evolution. *Geology* 23 (2), 161-164.
- Ali, J.R. and Aitchison, J.C., 2000. Significance of palaeomagnetic data from the oceanic Poya Terrane, New Caledonia, for SW Pacific tectonic models. *Earth and Planetary Science Letters* 177 (3-4), 153-161.
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1), 197-214.
- Arndt, N., 2003. Komatiites, kimberlites, and boninites. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 108 (B6), 1-11.
- Audet, M.-A., 2008. Caractérisation pétrostructurale et géochimique du massif du Koniambo Nouvelle-Calédonie, PhD., Université du Québec à Montréal, Université de la Nouvelle-Calédonie, Montréal, Nouméa, 281 pp.
- Auzende, J.-M., Pelletier, B. and Eissen, J.-P., 1995. The North Fiji basin: geology, structure and geodynamic evolution. In: B. Taylor (Editor), *Back-arc basins: Tectonics and Magmatism*. Plenum, NY, pp. 139-175.
- Auzende, J.-M., Van de Beuque, S., Régnier, M., Lafoy, Y. and Symonds, P.A., 2000. Origin of the New Caledonia ophiolites based on a French-Australian seismic transect. *Marine Geology* 162, 225-236.
- Avias, J., 1967. Overthrust structure of the main ultrabasic new caledonian massifs. *Tectonophysics* 4 (4-6), 531-541.
- Barrat, J.A. *et al.*, 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 20 (1), 133-139.
- Barth, M.G., Mason, P.R.D., Davies, G.R. and Drury, M.R., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: A snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge. *Lithos* 100 (1-4), 234-254.
- Bizimis, M., Salters, V.J.M. and Bonatti, E., 2000. Trace and REE content of clinopyroxenes from supra-subduction zone peridotites. Implications for melting and enrichment processes in island arcs. *Chemical Geology* 165 (1-2), 67-85.

- Bodinier, J.L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C. and Fabriès, J., 1990. Mechanisms of Mantle Metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz Orogenic Peridotite. *Journal of Petrology* 31 (3), 597-628.
- Boudier, F. and Nicolas, A., 1985. Harzburgite and lherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments. *Earth and Planetary Science Letters* 76 (1-2), 84-92.
- Cameron, W.E., 1989. Contrasting tholeiite-boninite associations from New Caledonia. In: A.J. Crawford (Editor), *Boninites*. Uniwinn Hyman, pp. 314-338.
- Cameron, W.E., McCulloch, M.T. and Walker, D.A., 1983. Boninite petrogenesis: Chemical and Nd-Sr isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 65 (1), 75-89.
- Cluzel, D., Picard, C., Aitchison, J., Laporte, C., Meffre, S. and Parat, F., 1997. La nappe de Poya (ex-formation des Basaltes) de Nouvelle-Calédonie (Pacifique Sud-Ouest): un plateau océanique Campanien-Paléocène supérieur obducté à l'Eocène supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 324 (6), 443-451.
- Cluzel, D., Aitchison, J., Clarke, G., Meffre, S. and Picard, C., 1994. Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 319, 683-688.
- Cluzel, D., Aitchison, J.C. and Picard, C., 2001. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic forearc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics* 340 (1-2), 23-59.
- Cluzel, D., Meffre, S., Maurizot, P. and Crawford, A.J., 2006. Earliest Eocene (53Ma) convergence in the Southwest Pacific: evidence from pre-obduction dikes in the ophiolite of New Caledonia. *Terra Nova* 18 (6), 395-402.
- Collot, J.-Y., Rigolot, P. and Missègue, F., 1986. Geologic structure of the Northern New Caledonia ridge, as inferred from magnetic and gravity anomalies. *Tectonics* 7, 991-1013.
- Collot, J.-Y., Malahoff, A., Recy, J., Latham, G. and Missègue, F., 1987. Overthrust emplacement of New Caledonia ophiolite: geophysical evidences. *Tectonics* 6, 215-232.
- Collot, J.-Y. and Missègue, F., 1988. Extension de la formation des basaltes de la côte ouest et de la zone d'enracinement des péridotites dans le Grand Lagon Nord de la Nouvelle Calédonie : données géophysiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 303 (2), 1437-1442.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. and Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in

- subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chemical Geology* 119 (1-4), 115-138.
- Crawford, A.J., Beccaluva, L. and Serri, G., 1981. Tectono-magmatic evolution of the West Philippine-Mariana region and the origin of boninites. *Earth and Planetary Science Letters* 54 (2), 346-356.
- Crawford, A.J., Meffre, S. and Symonds, P.A., 2003. 120 to 0 Ma tectonic evolution of the southwest Pacific and analogous geological evolution of the 600 to 220 Ma Tasman Fold Belt System. *Geological Society of Australia, Special Publication* 22, 377-397.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M. and Chauvel, C., 2009. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology*, in press.
- Dick, H. and Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 54-76.
- Dilek, Y., Furnes, H. and Shallo, M., 2008. Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust. *Lithos* 100 (1-4), 174-209.
- Dubois-Côté, V., Hebert, R., Dupuis, C., Wang, C., Li, Y. and Dostal, J., 2005. Petrological and geochemical evidence for the origin of the Yarlung Zangbo ophiolites, southern Tibet. *Chemical Geology* 214 (3-4), 265-286.
- Eissen, J.-P., Crawford, Anthony J., Cotten, J., Meffre, Sebastien, Bellon, H., Delaune, M., 1998. Geochemistry and tectonic significance of basalts in the Poya Terrane, New Caledonia. *Tectonophysics* 284 (3-4), 203-219.
- Eissen, J.-P., Nohara, M., Cotten, J. and Hirose, K., 1994. North Fiji Basin basalts and their magma sources. Incompatible element constraints. *Marine Geology* 116 (1-2), 153-178.
- Falloon, T.J., Danyushevsky, L.V., Crawford, A.J., Meffre, S., Woodhead, J.D. and Bloomer, S.H., 2008. Boninites and adakites from the northern termination of the Tonga Trench: Implications for adakite petrogenesis. *Journal of Petrology* 49 (4), 697-715.
- Fitzherbert, J.A., Clarke, G.L., Marmo, B. and Powell, R., 2004. The origin and P-T evolution of peridotites and serpentinites of NE New Caledonia: prograde interaction between continental margin and the mantle wedge. *Journal of Metamorphic Geology* 22 (4), 327-344.

- Fitzherbert, J.A., Clarke, G.L. and Powell, R., 2005. Preferential retrogression of high-P metasediments and the preservation of blueschist to eclogite facies metabasite during exhumation, Diahot terrane, NE New Caledonia. *Lithos* 83 (1-2), 67-96.
- Garbe-Schonberg, C., 1993. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 17 (1), 81-97.
- Govindaraju, K., 1994. 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter* 19, 1-32.
- Gruau, G., Bernard-Griffiths, J. and Lécuyer, C., 1998. The origin of U-shaped rare earth patterns in ophiolite peridotites: assessing the role of secondary alteration and melt/rock reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (21-22), 3545-3560.
- Hattori, K.H. and Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8 (9).
- Insergueix-Filippi, D., Dupeyrat, L., Dimo-Lahitte, A., Vergkly, P. and Bébien, J., 2000. Albanian Ophiolites II - Model of Subduction Infancy at a Mid-Ocean Ridge. *Ophioliti* 25 (1), 47-53.
- Ishii, T., Robinson, P.T., Mackawa, H. and Fiske, R., 1992. Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogazawara-Mariana forearc, LEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results* 125, 445-485.
- Ishizuka, O. *et al.*, 2006. Early stages in the evolution of Izu-Bonin arc volcanism: New age, chemical, and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 250 (1-2), 385-401.
- Iyer, K., Austrheim, H., John, T. and Jamtveit, B., 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chemical Geology* 249 (1-2), 66-90.
- Jochum, K.P. and Nohl, U., 2008. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. *Chemical Geology* 253 (1-2), 50-53.
- Johnson, K.T.M. and Dick, H.J.B., 1992. Open system melting and temporal and spatial variation of peridotite and basalt at the Atlantis II fracture zone. *Journal of Geophysical Research* 97 (B6), 9219-9241.

- Johnson, K.T.M., Dick, H.J.B. and Shimizu, N., 1990. Melting in the oceanic upper mantle: an ion microprobe study of diopsides in Abyssal Peridotites. *Journal of Geophysical Research* 95, 2661-2678.
- Kelemen, P.B., Johnson, K.T.M., Kinzler, R.J. and Irving, A.J., 1990. High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature* 345 (6275), 521-524.
- Le Roux, V., Bodinier, J., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J., Vauchez, A. and Riches, A., 2007. The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259 (3-4), 599-612.
- Li, Z.-X.A. and Lee, C.-T.A., 2006. Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction. *Chemical Geology* 235 (1-2), 161-185.
- Marchesi, C., Garrido, C., Godard, M. and Belley, F., 2009. Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chemical Geology* 266 (3-4), 180-195.
- McDonough, W.F. and Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120 (3-4), 223-253.
- Moutte, J., 1979. Le massif de Tiébaghi, Nouvelle Calédonie, et ses gîtes de chromite, L'Ecole Nationale des Mines, Paris, 172 pp.
- Muntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M. and Schaltegger, U., 2004. Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust-mantle relationships. *Earth and Planetary Science Letters* 221 (1-4), 293-308.
- Navon, O. and Stolper, E., 1987. Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as chromatographic column. *Journal of Geology* 95, 285-308.
- Nicolas, A., 1989. Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere. Kluwer, Dordrecht, 368 pp.
- Nicolas, A. and Boudier, F., 2003. Where ophiolites come from and what they tell us. In: *Ophiolite concept and the evolution of geological thought*, Geological Society of America Special Paper 373, 137-152.
- Nicolas, A. and Dupuy, C., 1984. Origin of ophiolitic and oceanic lherzolites. *Tectonophysics*, 110 (3-4), 177-187.
- Niu, Y., 1997. Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges: Evidence from abyssal peridotites. *Journal of Petrology* 38 (8), 1047-1074.

- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and trace element compositions of abyssal peridotites: Implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath mid-ocean ridges. *Journal of Petrology* 45 (12), 2423-2458.
- Niu, Y. and Hékinian, R., 1997. Basaltic liquids and harzburgitic residues in the Garrett Transform: a case study at fast-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 146 (1-2), 243-258.
- Niu, Y., Langmuir, C.H. and Kinzler, R.J., 1997. The origin of abyssal peridotites: a new perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 152 (1-4), 251-265.
- Paris, J.P., 1981. *Géologie de la Nouvelle-Calédonie : Un essai de synthèse*, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, 267 pp.
- Parkinson, I.J., Pearce, J.A., Thirlwall, M.F., Johnson, K.T.M. and Ingram, G., 1992. Trace element geochemistry of peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc, LEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results* 125, 487-506.
- Piccardo, G.B., Zanetti, A. and Muntener, O., 2007. Melt/peridotite interaction in the Southern Lanzo peridotite: Field, textural and geochemical evidence. *Lithos* 94 (1-4), 181-209.
- Prinzhofer, A., 1981. *Structure et pétrologie d'un cortège ophiolitique : Le Massif du Sud (Nouvelle-Calédonie). La transition manteau-croûte en milieu océanique*, Ecole Normale Supérieure des Mines, Paris, 185 pp.
- Prinzhofer, A. and Allègre, C.J., 1985. Residual peridotites and the mechanisms of partial melting. *Earth and Planetary Science Letters* 74 (2-3), 251-265.
- Rawling, T.J. and Lister, G.S., 2002. Large-scale structure of the eclogite-blueschist belt of New Caledonia. *Journal of Structural Geology* 24 (8), 1239-1258.
- Sameshima, T., Paris, J.P., Black, P.M. and Heming, R.F., 1983. Clinoenstatite-bearing lava from Nepoui, New Caledonia. *American Mineralogist* 68 (11-12), 1076-1082.
- Sécher, D., 1981. *Les lherzolites ophiolitiques de la Nouvelle-Calédonie et leurs gisements de chromites*, Université de Nantes, Nantes, 300 pp.
- Shaw, D.M., 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237-243.
- Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R. and Mavrogenes, J., 2004. Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic crust; insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia. *Chemical Geology* 206 (1-2), 21-42.

- Spandler, C., Rubatto, D. and Hermann, R., 2005. Late Cretaceous-Tertiary tectonics of the southwest Pacific: Insights from U-Pb sensitive, high-resolution ion microprobe (SHRIMP) dating of eclogite facies rocks from New Caledonia. *Tectonics* 24 (3), 16.
- Stolper, E. and Newman, S., 1994. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 121 (3-4), 293-325.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N. and Obata, M., 2000. Whole rock compositional variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): are they consistent with a partial melting process? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (4), 695-716.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N., Obata, M. and Bodinier, J.L., 1992. Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. *Nature* 359, 55-58.
- Takazawa, E., Okayasu, T. and Satoh, K., 2003. Geochemistry and origin of the basal lherzolites from the northern Oman ophiolite (northern Fijh block). *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4 (2).
- Whattam, S.A., 2008. Arc-continent collisional orogenesis in the SW Pacific and the nature, source and correlation of emplaced ophiolitic nappe components. *Lithos* 113, 88-114.
- Whattam, S.A., Malpas, J., Ali, J.R. and Smith, I.E.M., 2008. New SW Pacific tectonic model: Cyclical intraoceanic magmatic arc construction and near-coeval emplacement along the Australia-Pacific margin in the Cenozoic. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 9 (3).

Chapitre IV: Généralités sur les serpentine

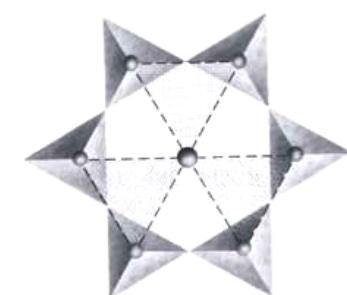
Ce chapitre sert d'introduction à la partie "Serpentine" de cette étude. Il résume l'état des connaissances sur ce minéral en présentant notamment les microstructures des différentes variétés de serpentines, leur champ de stabilité pression-température ainsi que quelques contextes géodynamiques dans lesquels ces serpentines se forment.

IV.1. Les phyllosilicates.

Les silicates (minéraux constituant la plupart des roches terrestres) sont formés de groupements tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et cationiques dont l'arrangement spatial définit leur structure. Les phyllosilicates, ou silicates en feuillets, se distinguent par leur structure bidimensionnelle caractéristique, organisée en empilement à l'infini de feuillets le long de l'axe Z. Le feuillet est articulé par l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O).

La couche T est composée d'un assemblage plan de tétraèdres formés d'un cation central, théoriquement Si^{4+} , associé à 4 atomes d'oxygène. Trois des atomes d'oxygène de chaque tétraèdre (oxygènes basaux) appartiennent à un même plan et sont partagés avec les tétraèdres voisins (fig. IV.1). Les oxygènes restants (dits oxygènes apicaux) pointent dans la même direction et font partie intégrante de la couche octaédrique adjacente. Ils assurent la liaison.

Anneau hexagonal de tétraèdre (selon [001])



● Oxygènes apicaux
● Groupement OH

Couche octaédrique dans le plan (001)



● Oxygène
● Cation

Figure IV.1: Représentation schématisques des couches tétraédriques et octaédriques composant les phyllosilicates (d'après Klein et Hurlbut, 1993).

La couche O est constituée d'octaèdres dont le cation central, de nature et de charge variable suivant le minéral considéré, est lié à six atomes d'oxygène ainsi qu'à des groupements OH.

La classification des phyllosilicates s'effectue premièrement selon le motif d'empilement des couches T et O au sein du feuillet élémentaire. Deux grands types de motifs

Feuillet	Niveau interfoliaire	Diaoctaédrique	Trioctaédrique
TO	Vide	Kaolinite	Serpentine
	Cations + H ₂ O	Halloysite	-
TOT	Vide	Pyrophyllite	
	Cations anhydres		Micas
	Cations + H ₂ O	Montmorillonites	Vermiculites
Couches octaédriques		Chlorites	

Table IV.1: Classification des phyllosilicates à couches tétraédriques continues (Barronet, 1988).

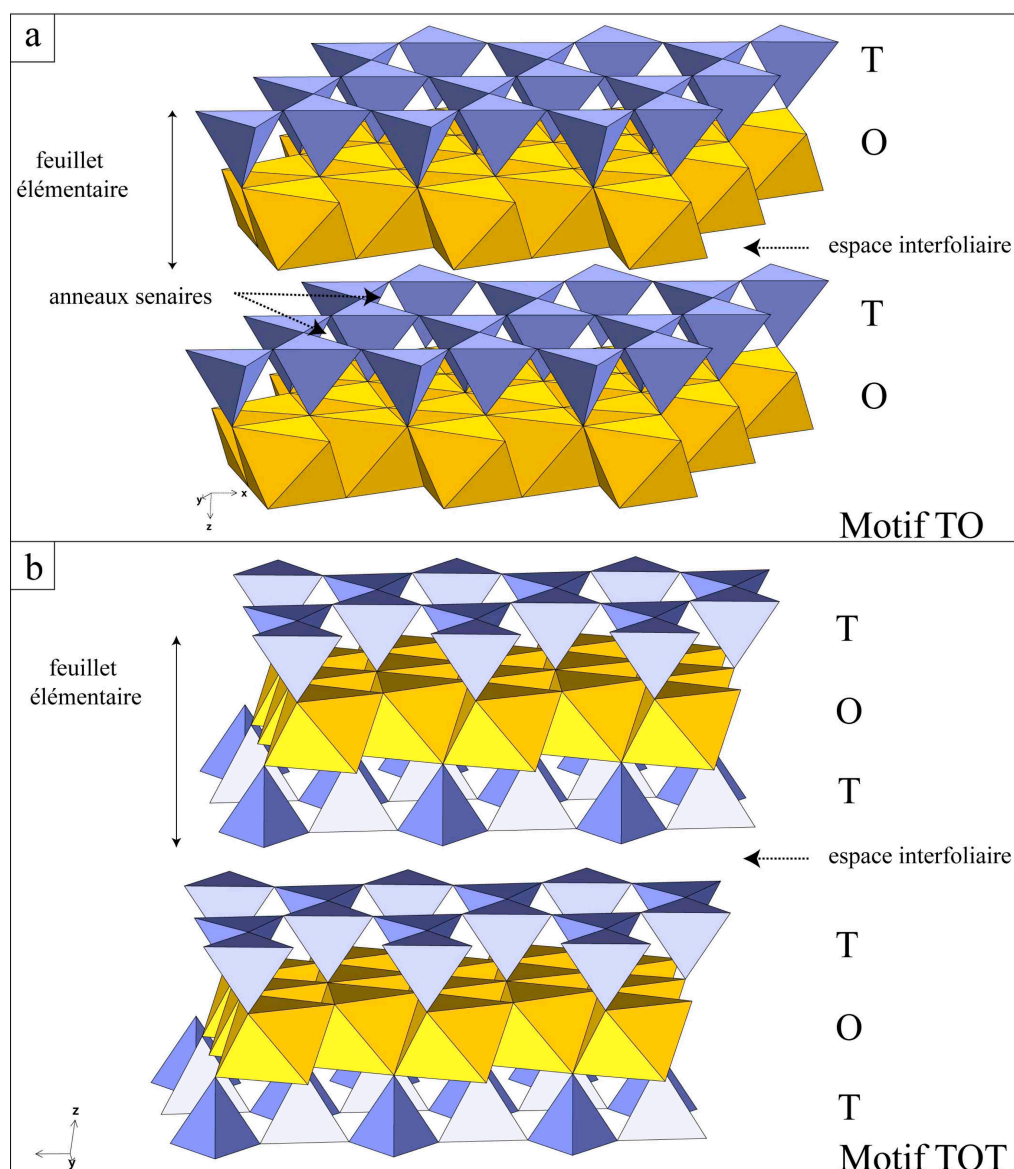


Figure IV.2: Représentation schématique des motifs TO (a) et TOT (b), d'après Auzende (2003).

sont répertoriés: le feuillet 1:1 (1T+1O; fig. IV.2a) et le feuillet 2:1 (2T+1O; fig. IV.2b) (Table IV.1). La liaison entre ces feuillets s'effectue grâce à des atomes d'hydrogène. Le second paramètre de classification des phyllosilicates concerne la nature du remplissage de l'espace séparant chaque feuillet (espace interfoliaire). Il peut être vide mais peut également être occupé par des cations, des groupements hydroxyles et/ou des molécules d'eau. La superposition des couches T et O et de l'espace interfoliaire forme ainsi une unité structurale d'épaisseur variable: 7 Å pour les kaolinites et serpentines, 9-10 Å pour le talc et les micas et jusqu'à 14 Å pour les chlorites.

En plus de la classification selon le motif d'empilement des couches T et O, des sous-groupes peuvent être définis en fonction des propriétés de la couche octaédrique. Lorsque la totalité des sites octaédriques est occupée par des cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...), on parlera de phyllosilicates trioctaédriques. Si en revanche seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...), il s'agira alors de phyllosilicates dioctaédriques (Table IV.1).

IV.2. Les serpentines.

Considérant la classification précédemment décrite, les serpentines correspondent à des phyllosilicates trioctaédriques de motif TO. Elles sont issues de l'hydratation de minéraux ferromagnésiens, tels l'olivine ou les pyroxènes. Ainsi, les serpentines sont fréquentes au sein des roches ultrabasiques issues du manteau et composées pour l'essentiel de ces minéraux. Une serpentinite sera donc une roche composée majoritairement de serpentine.

La composition théorique idéale d'une serpentine est $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Dans cette composition correspondante au pôle pur magnésien, les serpentines contiennent environ 13 wt. % d'eau structurale et sont constituées d'une couche tétraédrique silicatée et d'une couche octaédrique totalement magnésienne. Pour une telle composition, la couche octaédrique étant plus grande que la couche tétraédrique, les dimensions latérales de ces dernières vont différer de 3 à 5 %, créant ainsi un désaccord paramétrique (Wicks et Whittaker, 1975; Bailey, 1988). Pour que l'ensemble des couches puissent former un feuillet commun, il faut impérativement que ce désaccord paramétrique soit réduit. Plusieurs ajustements peuvent alors être observés, parfois simultanément:

- Distorsion des couches par rotation des tétraèdres;
- Modification des angles de liaisons entraînant l'épaississement ou l'amincissement des couches sans changement de la longueur des liaisons;
- Substitutions chimiques dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques.

Ces ajustements sont à l'origine de la formation des quatre principaux types structuraux de serpentines qui sont la lizardite, le chrysotile, l'antigorite et la serpentine polygonale. Bien que structurellement différentes, ces serpentines sont relativement similaires d'un point de vue chimique. Néanmoins, comme énoncé plus tôt, un nombre relativement limité de substitutions peuvent être à l'origine d'une légère hétérogénéité chimique des serpentines. Parmi les différentes possibilités, le remplacement du silicium (Si^{4+}) par l'aluminium (Al^{3+}) en position tétraédrique et celui du magnésium (Mg^{2+}) par le fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) ou l'aluminium dans les octaèdres sont les plus fréquents. Le nickel pourra également se substituer, entraînant la formation d'une serpentine particulière, la népouite (Pelletier, 2003).

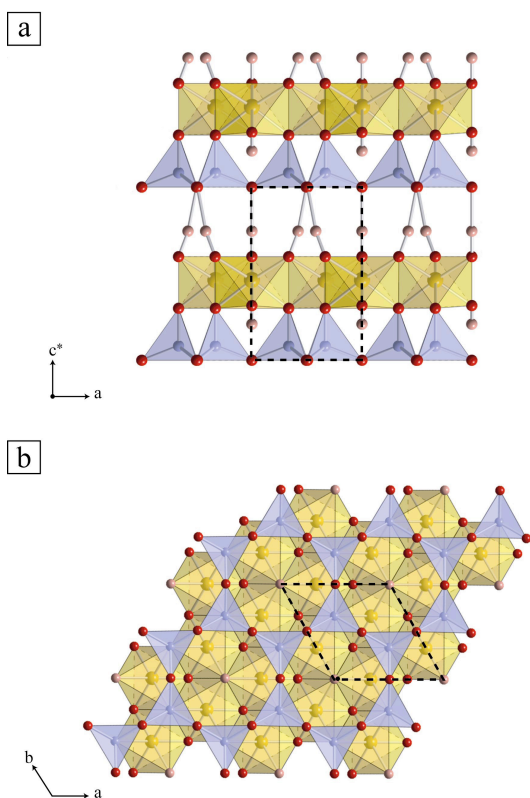


Figure IV.3: Représentation schématique de la structure de la lizardite-1T. a) structure vue selon la direction [010]. b) structure vue selon la direction [001] (Mellini, 1982). Les tétraèdres sont représentés en violet, les octaèdres en jaune, les atomes de Si en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'H en rose, et les atomes de Mg en jaune. Les paramètres de la maille (cadre en pointillé) sont les suivants: $a=5.3 \text{ \AA}$, $b=9.2 \text{ \AA}$ et $c=7.2 \text{ \AA}$ (figure d'après Auzende, 2003).

IV.2-1. La lizardite.

La lizardite représente la variété plane des serpentines, correspondant ainsi à la structure la plus simple, proche de l'idéale. Il existe plusieurs types de lizardite, dus à des désordres d'empilement des feuillets, le plus fréquent (et le plus simple) étant la lizardite de type 1T (fig. IV.3). Suivant cet agencement, le désaccord paramétrique est compensé par une légère rotation des tétraèdres transformant la symétrie hexagonale en une symétrie ditrigonale, permettant ainsi le maintien d'une structure plane (Mellini, 1982; Mellini et Zanazzi, 1987). La substitution peut elle aussi contribuer à l'aplanissement de la structure de deux façons différentes: (1) la substitution du silicium par un cation plus encombrant (*e.g.* l'aluminium) diminue le désaccord paramétrique entre les couches T et O, favorisant ainsi la structure plane (Wicks et

Whittaker, 1975); (2) la substitution par des cations trivalents modifie l'équilibre des charges, entraînant un excès de charges positives dans les couches octaédriques et négatives dans les tétraédriques. Ce déséquilibre des charges entraîne alors une forte attraction électrostatique

entre les couches, empêchant l'enroulement (*cf.* le chrysotile) et favorisant donc la formation de structures planes (Mellini, 1982).

IV.2-2. Le chrysotile.

Le chrysotile est une des variétés fibreuses de la serpentine, généralement connu pour son utilisation dans l'industrie comme variété d'amiante, mais également en raison de son incidence sur la santé publique, notamment en ce qui concerne son rôle dans le déclenchement de cancers pulmonaires ou de la plèvre (mésothéliome) ou encore dans le déclenchement des asbestoses (*e.g.* Baumann *et al.*, 2007). Les études en diffraction de rayons X ont permis de mettre en évidence la structure cylindrique du chrysotile (Whittaker, 1953). Cette structure provient de l'enroulement des feuillets de type lizardite autour d'un axe cristallographique (X ou Y), dans le but de compenser le désaccord paramétrique (fig. IV.4a).

Les observations faites en microscope électronique haute résolution (Yada, 1967; 1971)

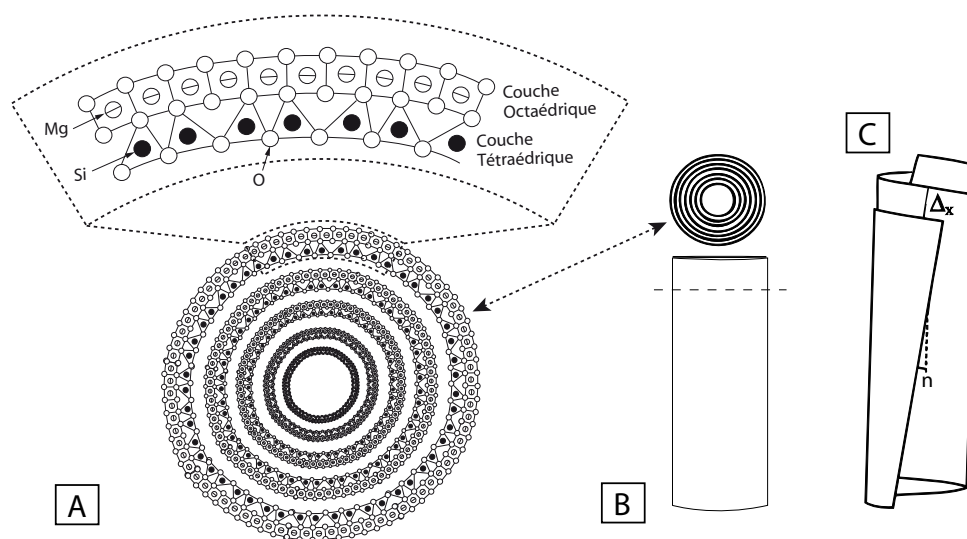


Figure IV.4: Représentation schématique de la structure du chrysotile (A) et des deux modes d'enroulement des feuillets: l'enroulement cylindrique (B) et l'enroulement en spirale (C).

ont mis en évidence différents modes d'enroulement: l'enroulement cylindrique (nucléation des tubes vers l'intérieur ou l'extérieur; fig. IV.4b) et l'enroulement spiral (nucléation hélicoïdale des tubes; fig. IV.4c) sont les plus fréquents. Le coeur du tube, d'un diamètre de l'ordre de 75 Å, est vide et pourrait ainsi servir au stockage et au transport d'éléments et de fluides dans le manteau (Deschamps *et al.*, 2010).

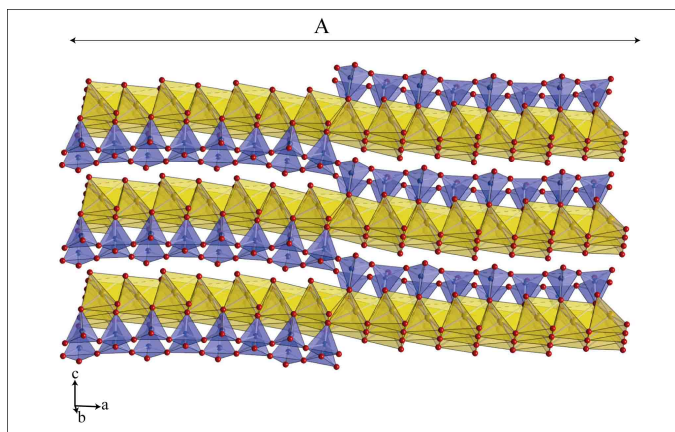


Figure IV.5: Structure cristallographique de l'antigorite. A désigne la longueur d'onde de modulation (paramètre A ou m). Figure d'après Auzende, 2003.

est donc définie par la longueur d'onde de modulation de sa structure. Celle-ci sera notée A lorsqu'elle est exprimée selon sa taille (en Å) ou m lorsqu'elle est exprimée en nombre de tétraèdre par période (Kunze, 1961). Les études (e.g. montrent une variation du paramètre A allant de 32 à 100 Å, correspondant à un m variant de 13 à 40, avec une valeur moyenne observée de 43 Å, soit m=17.

L'inversion structurale des feuillets est également responsable de modifications structurales à l'origine de modules. Ces modules, au nombre de 3, ont été décrit pour la première fois par Spinnler (1985; fig. IV.6): (1) le module à 8 tétraèdres correspond à la zone d'inversion de polarité formant des anneaux de 4 ou 8 tétraèdres (8-reversal); (2) le module à 6 tétraèdres correspond à la zone d'inversion à 6 tétraèdres (6-reversal); et (3) le module de type

lizardite, correspond à la zone présente entre les deux renversements. Spinnler (1985) a également montré que cette structure à 3 modules est à l'origine d'un changement de composition chimique de l'antigorite: la structure 8-reversal montre une perte d'ions magnésium et de groupements hydroxyles associés, éloignant donc l'antigorite de la composition idéale des serpentines (Wicks et Whittaker, 1975). Néanmoins, Whicks et O'Hanley (1988) suggère que grâce à cette courbure adaptée, le désaccord paramétrique est

IV.2-3. L'antigorite.

L'antigorite correspond à la variété haute température de la serpentine. Elle apparaît très complexe d'un point de vue structural, caractérisée notamment par une ondulation le long de l'axe a. Cette ondulation est accompagnée d'un renversement périodique de la polarité de la couche T au changement de courbure (fig. IV.5; Kunze, 1956; 1958). L'antigorite

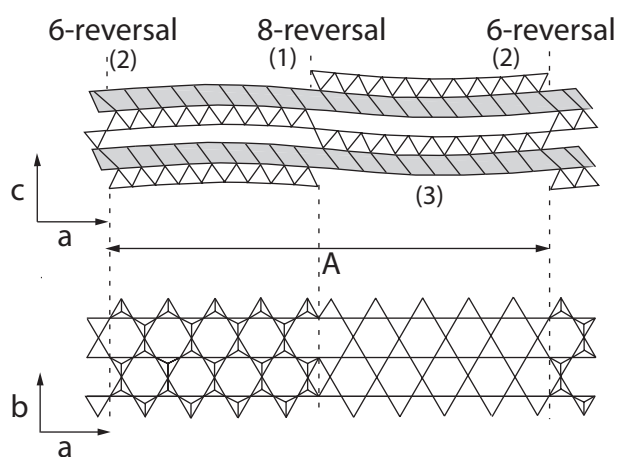


Figure IV.6: Projection schématique selon b (haut) et selon c (bas) de la structure de l'antigorite (modifié par Grobety, 2003, d'après Kunze, 1961 et Mellini *et al.*, 1987). (1): Module à 8 tétraèdres (8-reversal); (2): Module à 6 tétraèdres (6-reversal); (3): module de type lizardite. Dans cet exemple, m=19.

partiellement compensé. La structure de l'antigorite apparaît alors comme la plus stable, comparée aux autres variétés de serpentines.

IV.2-4. La serpentine polygonale.

Tout comme le chrysotile, la serpentine polygonale est une variété fibreuse de serpentine. Du fait de sa ressemblance mais également de son association avec le chrysotile, les premières études sur cette espèce (*e.g.* Whicks et O'Hanley, 1988) ont considéré qu'il s'agissait d'une forme anecdotique de serpentine. Néanmoins, les différences significatives montrées par d'autres études suggèrent qu'elle puisse représenter une variété à part entière (*cf.* fig. IV.8; *e.g.* Baronnet *et al.*, 1994; Devouard, 1995).

La serpentine polygonale est caractérisée par des tubes plus courts que le chrysotile et par un diamètre plus grand, fréquemment supérieur à 100 nm. La principale différence avec le chrysotile vient de l'enroulement: dans la serpentine polygonale, la structure est polygonalisée perpendiculairement à l'axe du tube, entraînant le maintien de la forme enroulée. Sur la base de ces observations, Middleton et Whittaker (1976) et Cressey et Zussman (1976) la décrivent comme une variété intermédiaire entre le chrysotile cylindrique et la lizardite plane. De plus, Baronnet et Devouard (1996) ont montré que lors de la croissance du chrysotile, les feuillets incurvés emmagasinent de l'énergie élastique qui va être relarguée lorsque le diamètre critique du chrysotile est atteint, pouvant ainsi conduire à la formation de serpentine polygonale. Ainsi, la serpentine polygonale apparaîtrait comme une variété évoluée du chrysotile (Baronnet *et al.*, 1994; Baronnet et Devouard, 1996), hypothèse qui en accord avec les observations d'Andréani *et al.* (2008) qui démontrent que la serpentine polygonale est toujours la dernière variété de serpentine à cristalliser.

IV.3. Méthodes d'identification des polymorphes de serpentines.

IV.3-1. Microscopie optique.

La reconnaissance des serpentines dans une roche est relativement aisée en microscopie optique traditionnelle. En effet, les textures et propriétés optiques de ces minéraux sont généralement très différentes de celles des minéraux primaires. Néanmoins, la distinction entre les différents polymorphes de serpentine en microscopie optique s'avère nettement plus compliquée.

Pour la distinction des polymorphes de la serpentine, un critère majeur à prendre en compte va être la texture. Dans les roches ultrabasiques, deux types de textures vont principalement être observées: la texture pseudomorphique et la texture non pseudomorphique (O'Hanley, 1996). Dans le cas de la texture pseudomorphique, la texture initiale de la roche sera conservée. Une telle texture va se manifester optiquement par la formation d'une maille (texture maillée) où la serpentine va tout d'abord affecter la périphérie du minéral primaire puis s'étendre progressivement vers le coeur. Il sera ainsi fréquent d'observer une olivine aux bordures serpentinisées avec un coeur préservé (fig. IV.7a). La lizardite sera la variété dominante de ce cas de figure. La serpentinisation de l'olivine au coeur formera un assemblage de lizardite, chrysotile et serpentine polygonale, le tout dans des proportions relatives variables (Viti et Mellini, 1997). Lorsque que les conditions de serpentinisation ne changent pas jusqu'à la transformation totale de l'olivine, le coeur du minéral ne présentera pas de démarcation avec les bordures, formant alors une texture pseudomorphique dite en sablier (fig. IV.7b). Ici encore,

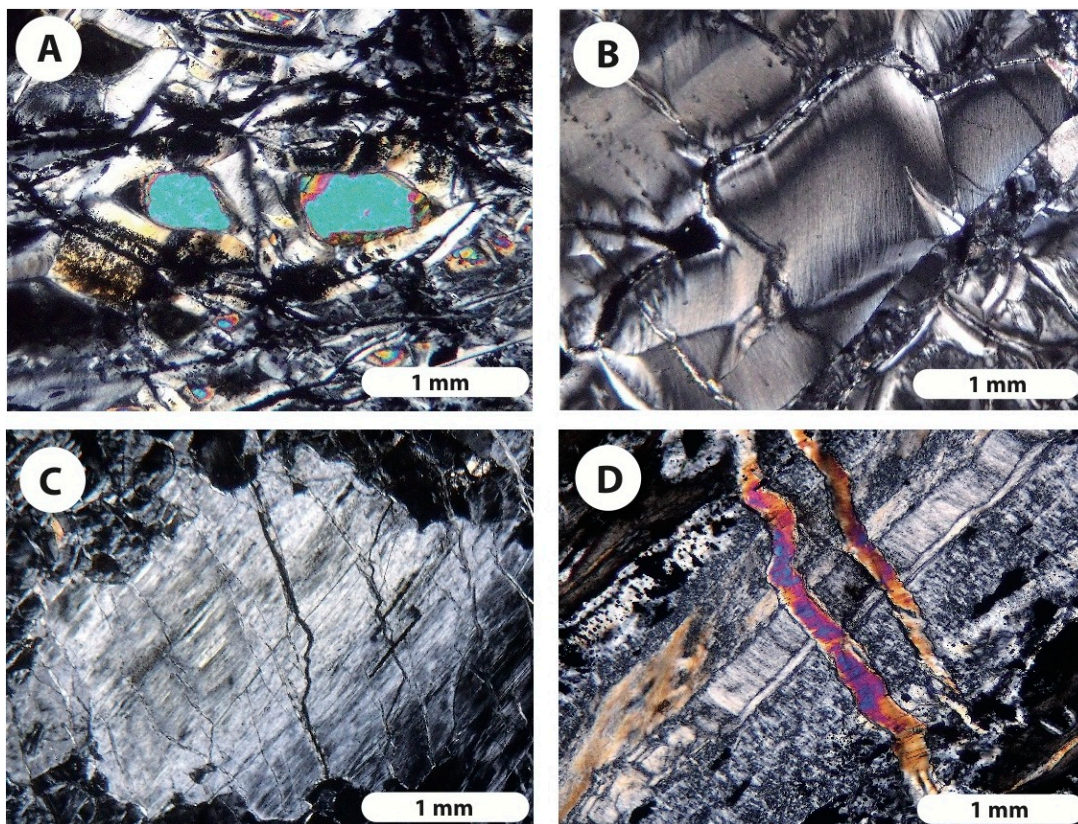


Figure IV.7: Microphotographies de serpentines de la Nouvelle-Calédonie observées en microscopie optique en lumière polarisée analysée (LPA). **(A):** texture pseudomorphique de type maillée avec préservation d'olivine (Ol) primaire au coeur de la maille (échantillon Ti-1, lizardite serpentinisée, massif de Tiébaghi); **(B):** Texture pseudomorphique en sablier (échantillon Ko-03, serpentinite, massif du Koniambo); **(C):** Structure pseudomorphique de type bastite en remplacement de l'orthopyroxene (échantillon UFP-80, serpentinite, Montagne des Sources, massif du Sud); **(D):** Antigorite de structure non pseudomorphique (Ant) recoupée par une veine de chrysotile (Chr) de type "crack-seal" polarisant dans le deuxième ordre (échantillon xx-3786, massif du Koniambo).

la lizardite sera le polymorphe dominant. Les pyroxènes serpentinisés vont également former des textures pseudomorphiques, appelés bastites (fig. IV.7c). Les bastites sont majoritairement constituées de serpentine mal cristallisée, dont la variété structurale est en général difficile à identifier. Il est néanmoins possible de reconnaître le pyroxène primaire, ses clivages restant visible en dépit de la serpentinisation (fig. IV.7c).

Le second type de texture observé dans une serpentinite, la texture non pseudomorphique, résulte de l'oblitération totale du protolite lors de la serpentinisation. Cette texture se caractérise par l'interpénétration des lattes de serpentine, la variété dominante étant l'antigorite (fig. IV.7d; O'Hanley, 1996).

Si l'étude des textures, lorsque celles-ci sont bien développées, peut aider à la reconnaissance des différents polymorphes de serpentines, les identifier par leurs propriétés optiques apparaît nettement plus compliqué. En effet, les serpentines possèdent des caractéristiques optiques communes à toutes les variétés (Roubault, 1963; Klein et Hurlbut, 1993). Leur réfringence est faible en lumière naturelle, avec un indice moyen de réfraction de l'ordre de 1,6. En lumière polarisée analysée (LPA), les serpentines sont caractérisées par une biréfringence faible, présentant donc des teintes de polarisation du premier ordre, dans les gris clair à gris bleu. Dans le cas des serpentines fibreuses, il arrive que les teintes de polarisation soient nettement plus élevées (fig. IV.7d), la déformation intracristalline pouvant également produire des extinctions roulantes facilitant leur reconnaissance.

En dépit des quelques indices détaillés ci-dessus pouvant aider à l'identification des polymorphes de la serpentine, il apparaît néanmoins évident que la microscopie optique n'est pas le moyen le plus adapté à la reconnaissance des différentes variétés. Pour les distinguer de façon certaine, il sera nécessaire d'utiliser des méthodes telles que la microscopie électronique par transmission (MET) ou la spectroscopie Raman.

IV.3-2. La Microscopie Électronique à Transmission (MET)

L'analyse en MET correspond à un des moyens les plus fiables pour l'identification des serpentines (*e.g.* Baronnet *et al.*, 1994; Devouard, 1995; Baronnet et Devouard, 1996; Andréani, 2003; Auzende, 2003; Andréani *et al.*, 2007; Andréani *et al.*, 2008). Les théories et techniques de la microscopie électronique ne seront pas détaillées ici du fait des nombreuses études qui s'y sont déjà intéressées (*e.g.* Williams et Carter, 1996). Expliqué simplement, le principe réside en un faisceau d'électrons incident qui traverse un échantillon mince, ressortant en faisceau transmis qui permet la formation d'une image bidimensionnelle de la structure du matériel

traversé suivant une direction donnée. Grâce à cette technique, la résolution de l'image peut descendre à quelques angströms, permettant donc d'améliorer la résolution d'un facteur 10^{-4} par rapport à la microscopie optique. Dès lors, c'est la structure même de l'échantillon qui va pouvoir être observée. De plus, le rayonnement X émis par l'échantillon sous l'effet du faisceau incident d'électrons va permettre une analyse chimique couplée à l'imagerie. Bien que celle-ci soit la plupart du temps semi-quantitative (non étalonnée par un échantillon standard), l'analyse chimique ajoute un intérêt de plus à la méthode d'identification en MET.

Le MET va donc permettre d'obtenir une projection de la structure de la serpentine selon la direction d'observation choisie. La lizardite se présentera en général sous forme de plaquettes orientées aléatoirement (fig. IV.8a). L'antigorite, vue dans la direction [010], va quand à elle se caractériser par un empilement de couches selon le vecteur réciproque c^* (fig.

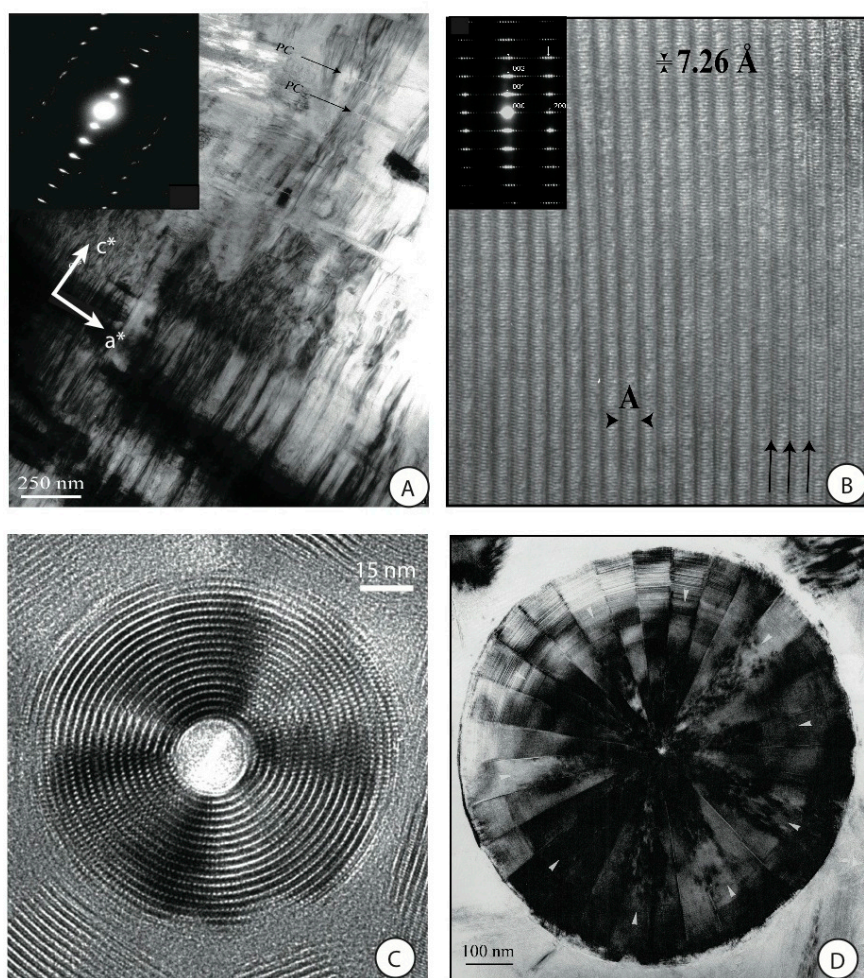


Figure IV.8: Micrographie en MET des quatre variétés de serpentines: (A): Lizardite vue selon [010]. Les feuillets sont empilés selon la direction c^* . Les plans de clivages (PC) sont indiqués par les flèches. Le cliché de diffraction associé à la micrographie est montré en haut à gauche (micrographie électronique de A. Baronnet). (B): Antigorite vue selon [010]. Les contrastes soulignent les feuillets à 7.26 Å et les modulations (A). Les flèches indiquent les modules à 8 et 4 tétraèdres (8-reversal). Le cliché de diffraction associé à la micrographie est également montré en haut à gauche (Auzende, 2003). (C): Chrysotile vu le long de son axe d'enroulement selon [100] (micrographie électronique de A. Baronnet). (D): Serpentine polygonale vue le long de son axe d'enroulement selon [100] (Auzende, 2003).

IV.8b) Ce type d'imagerie va également mettre en évidence la périodicité d'empilement et la longueur d'onde de modulation. L'aspect tubulaire du chrysotile va également être parfaitement visible lorsque ce dernier sera observé dans la direction [100] (fig. IV.8c). De même, la variété polygonale de la serpentine sera clairement mise en évidence et discernable du chrysotile par cette technique (fig. IV.8d).

L'identification des serpentines sera donc facilement réalisable grâce à cette technique. Néanmoins, la place réservée à l'échantillon dans la colonne du MET est réduite et l'observation à de tels grossissements nécessite des zones restreintes. Ainsi, la complexité et le temps de préparation d'un échantillon (visant principalement à réduire sa taille) vont être les principales limites de cette technique (Andréani, 2003; Auzende, 2003). De ce fait, pour une "simple" identification, l'utilisation de techniques moins contraignantes et plus rapides telle la spectroscopie Raman sera privilégiée.

IV.3-3. La spectrométrie Raman.

Comme pour le MET, l'effet Raman a été détaillé dans de nombreux ouvrages (*e.g.* Smith et Dent, 2005). Les solides cristallins sont constitués d'arrangements atomiques liés entre eux par des liaisons chimiques. L'incidence d'un laser sur l'échantillon va entraîner la vibration de ces liaisons. En première approximation, il est estimé que plus la fréquence de vibration est grande, plus la liaison atomique va être forte. De ce fait, les modes de réseaux vont se situer dans la gamme allant de 0 à 2000 cm^{-1} (basses fréquences). Les hautes fréquences correspondront aux groupements hydroxyles (entre 3000 et 4000 cm^{-1}).

Récemment, de nombreuses études (Lemaire, 2000; Auzende, 2003; Auzende *et al.*, 2004; Groppo *et al.*, 2006; Schwartz *et al.*, 2009) ont utilisé la spectrométrie Raman pour différencier les variétés structurales des serpentines. Des spectres références ont pu être établis (Lemaire, 2000; Auzende, 2003) et sont présentés sur la figure IV.9.

Si les spectres de basses fréquences permettent de différencier relativement facilement l'antigorite des autres variétés de serpentines, ce sont les spectres des liaisons hydroxyles qui seront les plus discriminants (fig. IV.9). Cette méthode d'identification présente deux avantages majeurs: elle ne nécessite pas de préparation d'échantillon (l'analyse peut s'effectuer sur lame mince comme sur échantillon macroscopique) et le résultat d'analyse est quasi-instantané. Pour ces raisons, l'analyse Raman sera souvent privilégiée pour l'identification des différentes variétés de serpentines.

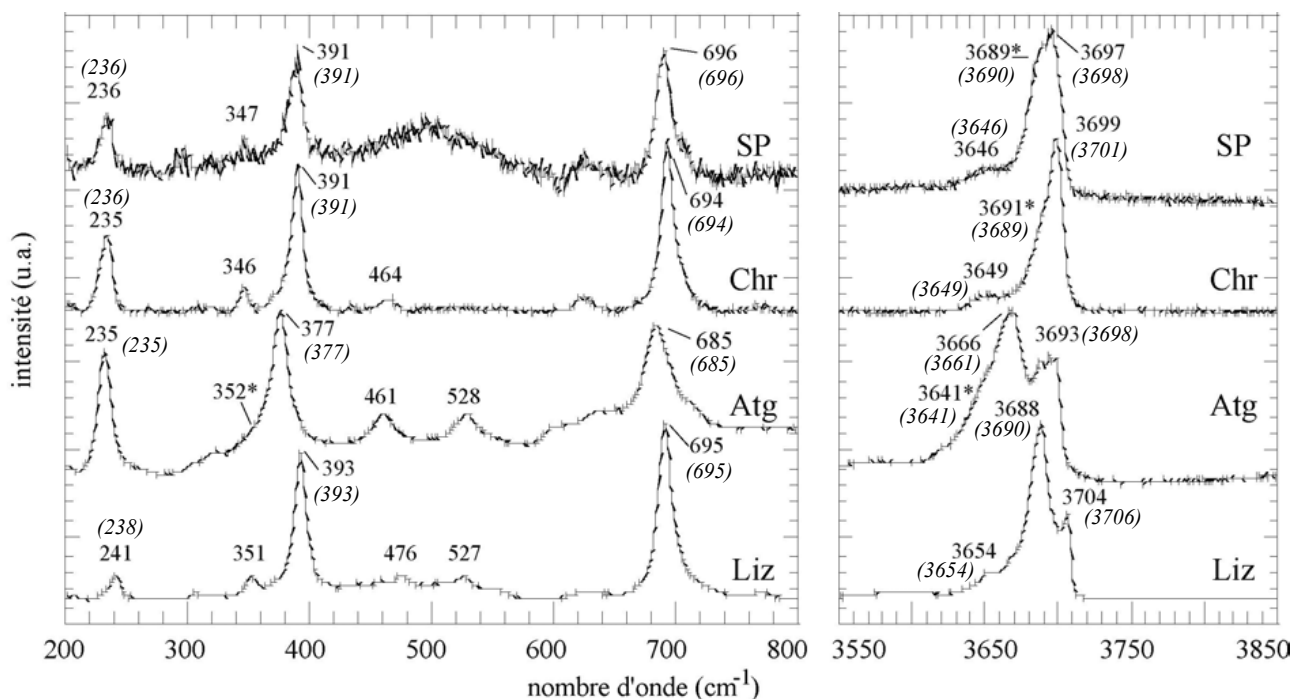
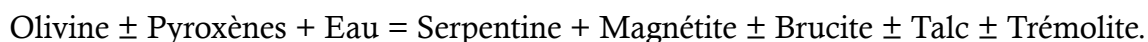


Figure IV.9: Spectres Raman de référence pour les quatre variétés de serpentines (Lemaire, 2000). Les nombres en italique provenant de l'étude de Auzende *et al.* (2004) sont montrés pour comparaison. L'échelle des ordonnées est donnée en unités arbitraires (u.a.). Liz: Lizardite; Atg: Antigorite; Chr: Chrysotile; SP: Serpentine polygonale.

IV.4. Phases minérales associées à la serpentine.

L'hydratation des minéraux ferromagnésiens en serpentine entraîne également la formation de minéraux secondaires associés à celle-ci. Compte tenu du fait que la minéralogie des roches ultrabasiques est relativement constante, l'hydratation de ces dernières donnera des assemblages minéralogiques globalement similaires. La réaction de serpentinisation peut alors être résumée de la manière suivante:

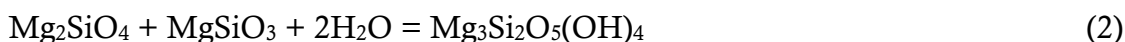


A ceux-ci peuvent également s'ajouter divers minéraux accessoires en déséquilibre tels les chromites ferri-fères, la chlorite, *etc.* généralement issus d'événements pré- ou post-serpentinisation.

Un grand nombre de réactions sont utilisées dans la littérature pour caractériser la serpentinisation (*e.g.* Coleman, 1971; O'Hanley, 1996; Frost et Beard, 2007). Néanmoins, dans un système purement magnésien, les réactions les plus communément utilisées sont les suivantes:



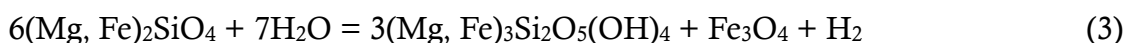
Olivine + Eau = Serpentine + Brucite



Olivine + Orthopyroxène + Eau = Serpentine

Dans la réaction (1), l'hydratation de l'olivine entraîne la formation de serpentine et de **brucite** (hydroxyde de magnésium). La brucite a pour formule idéale $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mais le Mg est fréquemment substitué par un atome de Fe^{2+} (Mével, 2003). Dans une serpentinite, la brucite peut apparaître au sein des textures en mesh, même si elle est le plus souvent observable sous forme de veines.

Toujours dans le cas d'un système purement magnésien, la réaction (2) montre que l'hydratation commune de l'olivine et de l'orthopyroxène ne forme pas de minéral secondaire associé à la serpentine. Néanmoins, dès lors que le système s'éloigne du pôle pur magnésien, de nouveaux minéraux vont être formés. Ainsi, en incorporant du fer, la réaction (1) devient:



Olivine + Eau = Serpentine + Magnétite + Hydrogène

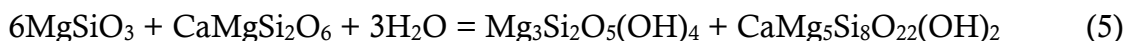
Le Fe contenu dans l'olivine (ou du moins une partie) va être utilisé pour former la **magnétite**. Celle-ci va la plupart du temps cristalliser aux joints de grains des minéraux primaires, sous forme de micrograins alignés. Il est à noter que l'oxydation du fer, à l'origine de la magnétite, va également générer de l'hydrogène, vraisemblablement responsable de l'activité hydrothermale observée à proximité des rides océaniques (*e.g.* Fouquet *et al.*, 1997; Charlou *et al.*, 2002).

L'hydratation des pyroxènes va également être à l'origine de minéraux secondaires. Ainsi, l'altération de l'orthopyroxène va être à l'origine de la formation du **talc**. Le plus souvent associé à la fracturation, il résulte de la réaction suivante:



Orthopyroxène + Eau = Serpentine + Talc

Enfin, lorsque l'altération affecte aussi le clinopyroxène, la cristallisation d'**amphiboles** peut également être observée :



Orthopyroxène + Clinopyroxène + Eau = Serpentine + Trémolite

Parmi les différentes variétés d'amphiboles, la trémolite est la plus commune. Bien que la réaction (5) soit écrite dans un système purement magnésien, la trémolite peut également contenir du fer, mais également de l'aluminium et du chrome (actinolite; Mével, 2003).

D'autres minéraux peuvent également être observés: des chromites ferrifères, provenant de l'altération des spinels alumineux, mais également des carbonates (aragonite, calcite ou magnésite). Ils correspondent en général à des stades d'altération tardifs et ne sont pas directement liés à la formation de la serpentine (Mével, 2003).

IV.5. Stabilité des serpentines.

Depuis le début des années 50, de nombreuses études ont été menées sur la stabilité des serpentines, et en dépit de celles-ci, les champs de stabilité pour chacune des variétés structurales ne sont encore pas formellement contraints. Les premiers travaux expérimentaux publiés par Bowen et Tuttle (1949) ont permis de différencier les champs de stabilité du chrysotile et de l'antigorite. Une étude plus élargie, considérant notamment la chimie en plus de l'expérimentation, a par la suite permis l'élaboration d'un diagramme de phase plus complet (Evans *et al.*, 1976). Néanmoins, dans les deux cas, la lizardite n'est pas considérée. Evans *et al.* (1976) expliquent cette absence par le fait que la formation de la lizardite serait plus conditionnée par la nature et la chimie du minéral primaire que par les conditions thermo-barométriques. Les données thermodynamiques obtenues par Berman *et al.* (1986) et Berman (1988) ont également permis d'affiner les limites de stabilité du chrysotile et de l'antigorite dans le système MgO-SiO₂-H₂O (MSH; fig. IV.10). Bien que les résultats de ces études montrent des différences, notamment sur la position des limites, toutes convergent vers la conclusion suivante: l'antigorite correspond à la variété haute température de la serpentine. La transition chrysotile/antigorite serait ainsi conditionnée par la température, sans effet prépondérant de la pression.

Cependant, l'effet de la pression reste discuté. La stabilité de la serpentine à haute pression a été testé pour la première fois par Ulmer et Trommsdorff (1995). D'après leurs

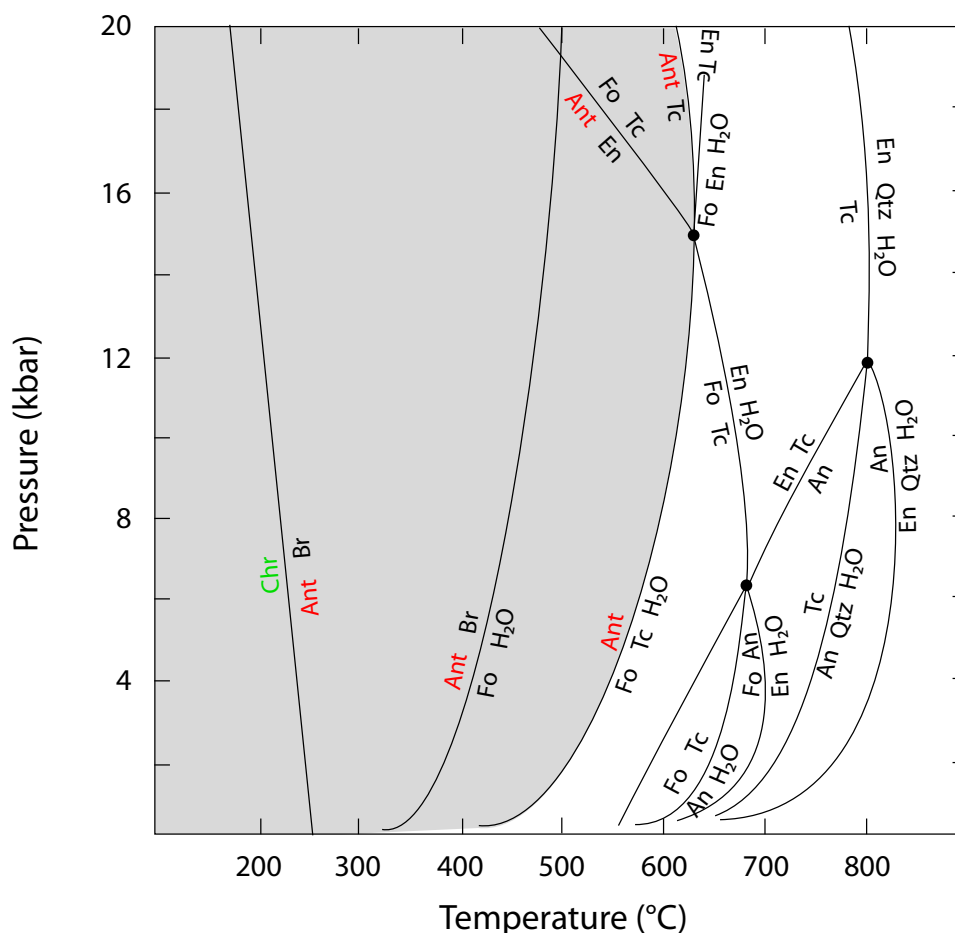


Figure IV.10: Diagramme de phases Pression-Température dans le système MgO-SiO₂-H₂O définissant les champs de stabilité du chrysotile et de l'antigorite (d'après Berman *et al.*, 1986). Ant: Antigorite; Chr: Chrysotile; Br: Brucite; Fo: Forstérite; Tc: Talc; En: Enstatite; An: Anthophyllite; Qtz: Quartz. La zone grisée correspond au champ de stabilité des serpentines dans ce système.

expériences sur des échantillons naturels, l'antigorite reste stable jusqu'à 70 kbar pour une température de 500°C (fig. IV.11). Dans un même temps, l'étude effectuée par Bose et Ganguly (1995) donne une stabilité de l'antigorite dans le domaine MSH jusqu'à 90 kbar pour la même température (fig. IV.11). Enfin, et toujours pour la même température, Wunder et Schreyer (1997) et Wunder *et al.* (1997; 2001) ont obtenu une stabilité en pression pour l'antigorite à 50 kbar (fig. IV.11). De même, la température maximum de stabilité est également sujet à discussion (table IV.2).

Toutes ces différences peuvent en partie être expliquées par le choix de matériaux de départ (Auzende, 2003; table IV.2). Néanmoins, ces études montrent que la pression peut avoir un effet non négligeable sur la nature des serpentines, conclusion en accord non seulement avec les données expérimentales, qui montrent qu'il est difficile de synthétiser l'antigorite pour des pressions inférieures à 5 kbar, mais également avec les observations de terrain, où les

Étude	Ulmer et Trommsdorff (1995)	Bose et Ganguly (1995)	Wunder et al. (1997; 2001)
Matériel de départ	Antigorites naturelles	Antigorites syst. MSH	Antigorites synthétisées
P° max. de stabilité (kbar)	70	90	50
T° max. de stabilité (°C)	730	750	650
P° à T°max. (kbar)	21	50	15

Table IV.2: Table comparative des résultats obtenus en pression et température de stabilité pour l'antigorite. Les champs de stabilité définis par ces résultats sont illustrés dans la figure IV.11.

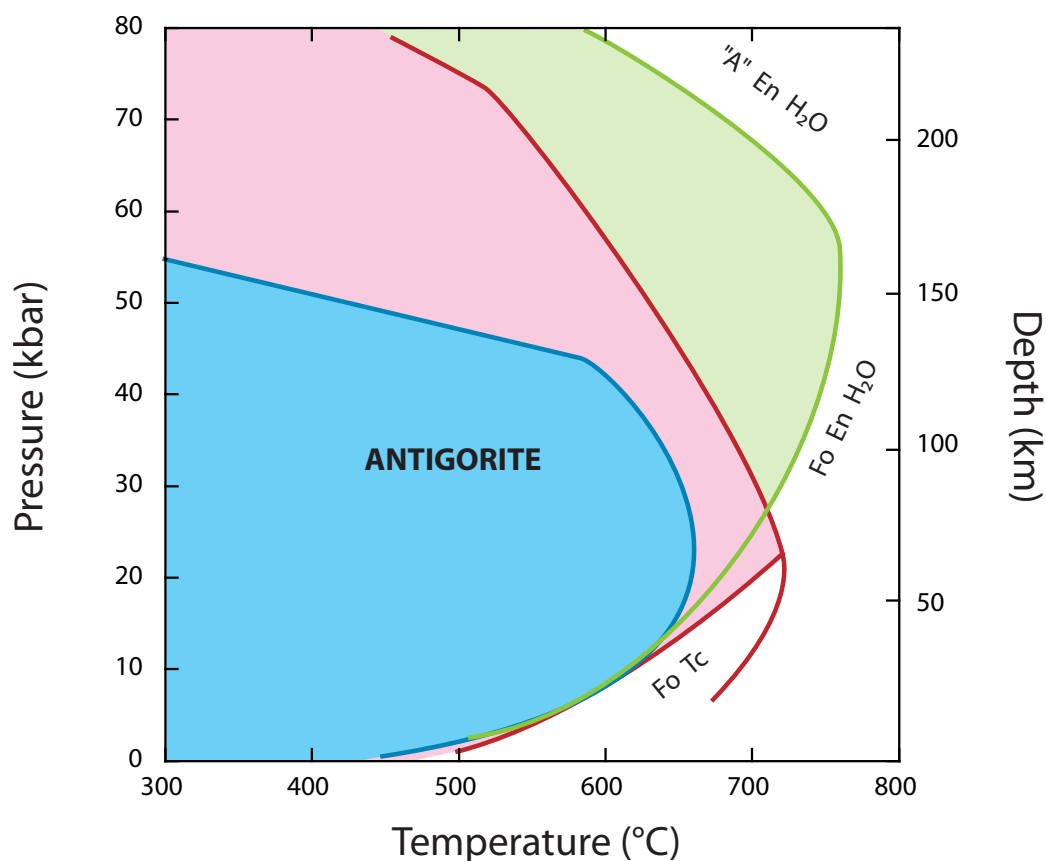


Figure IV.11: Diagramme Pression-température illustrant les champs de stabilité pour l'antigorite. La courbe bleue et le champ associé sont issus des travaux de Wunder et Schreyer (1997), la courbe rouge et le champ associé sont définis d'après l'étude de Ulmer et Trommsdorff (1995), et la courbe verte et le champ associé proviennent des travaux de Bose et Ganguly (1995). Les pressions et températures maximum pour chaque champ sont répertoriées dans la table IV.2. Fo: Forstérite; Tc: Talc; En: Enstatite; "A": Phase A.

antigorites sont quasiment systématiquement associées au haut degré de métamorphisme (*e.g.* Guillot *et al.*, 2000; 2001; 2009; Hattori et Guillot, 2007).

Un autre point reste à l'heure actuelle très discuté. Il s'agit de la transition lizardite/chrysotile. Auzende (2003) rapporte que peu d'études traitent de ce problème, et ce pour deux raisons principales: le manque d'expérience en présence des deux phases, et l'absence de

données thermodynamiques pour la lizardite. Cependant, étant des polymorphes, l'apparition simultanée de la lizardite et du chrysotile est improbable. L'étude de Caruso et Chernosky (1979) a permis de définir le champ de stabilité de la lizardite. Ces travaux ont par la suite été repris par l'étude de O'Hanley et Wicks (1995), qui y ont associé les résultats déjà existants sur l'antigorite et le chrysotile. Couplées aux observations de terrain, ces données ont permis l'élaboration d'un diagramme de phase comprenant le champ de stabilité des trois variétés structurales. D'après cette étude, la limite de stabilité de la lizardite se situe autour de 180°C. Au delà, la lizardite est remplacée par le chrysotile, et ce sans dépendance à la pression.

Cependant, une grande majorité de ces limites sont observées dans le système MSH. Or, de nombreuses études suggèrent que la composition chimique (notamment par la substitution) a un effet non négligeable sur les limites de stabilité (*e.g.* Mellini, 1982; Caruso et Chernosky, 1979; Grauby *et al.*, 1998; Bromiley et Pawley, 2003). En effet, comme indiqué sur la figure IV. 12, la stabilité de la lizardite peut dépasser celle de l'antigorite si sa teneur en Al augmente (Caruso et Chernosky, 1979). De même, Bromiley et Pawley (2003) ont démontré que la substitution par l'Al augmentait significativement la stabilité en pression et température de l'antigorite. En revanche, si les limites de stabilité des deux précédents polymorphes semblent

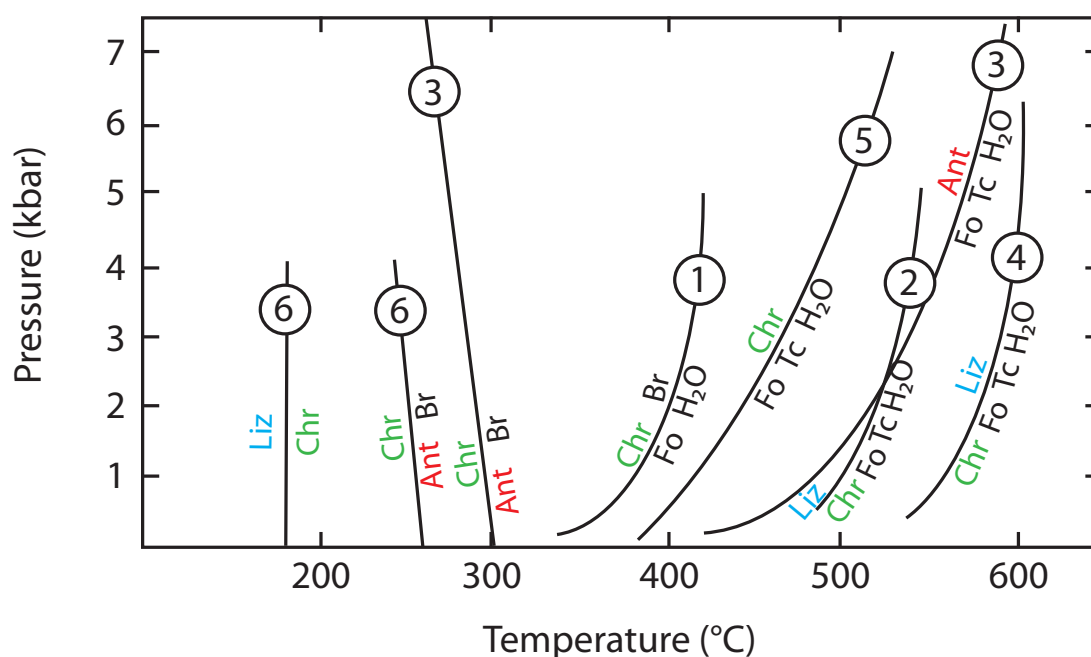


Figure IV.12: Diagramme Pression-Température illustrant les champs de stabilité compilés des serpentines. Les courbes limites sont issus des travaux suivant: (1): Jahonnes (1968); (2): Chernosky (1973); (3): Evans *et al.* (1976); (4): Caruso et Chernosky (1979); (5): Chernosky (1988); (6): O'Hanley et Wicks (1995). Les courbes (2) et (3) montrent la même transition, avec pour seul changement la quantité d'aluminium dans la lizardite de départ ($\text{Al}_2\text{O}_3=3.7$ wt% pour (2) et $\text{Al}_2\text{O}_3=9.2$ wt% pour (4)). Ces résultats soulignent la corrélation entre la quantité d'aluminium de la serpentine et la stabilité de celle-ci en Pression-Température.

pouvoir évoluer, celles du chrysotile apparaissent nettement plus figées, et ceci dû à sa structure incurvée, plus défavorisée par la substitution.

Enfin, outre les notions thermo-barométriques et chimiques, la cinétique semble également jouer un rôle dans la stabilité des serpentines, et notamment dans l'assemblage lizardite/chrysotile. La formation du chrysotile, souvent observé en veine ou en texture recristallisée, serait favorisée par un rapport eau:roche élevé. En revanche, la lizardite, de par sa structure plane, serait plus à même de se former dans les espaces restreints, tel les joints de grains ou les clivages (*e.g.* Stamoudi, 2002). En parallèle, Normand et al. (2002) ont montré expérimentalement que la lizardite est le seul minéral formé au contact de l'olivine durant l'altération hydrothermale de celle-ci. Le chrysotile apparaît plus tardivement au contact de la lizardite formée quand la saturation en fluide est la plus élevée.

Ainsi, d'après les nombreuses études sur le sujet, il est aujourd'hui admis que l'antigorite correspond à la variété de serpentine stable à haute température. De plus, et ce dans un système MSH, la lizardite correspondrait à la variété basse température, le chrysotile représentant alors la phase intermédiaire entre les deux précédents polymorphes. Néanmoins, il convient de rappeler que ces limites ne sont pas figées. En effet, de nombreux travaux montrent que beaucoup de paramètres autres que la pression et la température peuvent influencer la stabilité relative des différentes variétés de serpentines.

IV.6. Contexte de serpentinisation.

Les serpentinites résultant de l'hydratation de roches ultrabasiques, le phénomène de serpentinisation se déroulera potentiellement partout où le manteau sera en contact avec des fluides hydratants (fig. IV.13). Exposé de façon très simple, les serpentinites vont pouvoir être formées de deux façons: soit le manteau est amené à l'affleurement et se retrouve au contact de l'eau; soit l'eau est injectée en profondeur dans le manteau.

Dès lors, deux grands contextes géodynamiques apparaissent favorables à la formation des serpentinites: (1) l'accrétion au niveau des rides océaniques, et (2) la subduction.

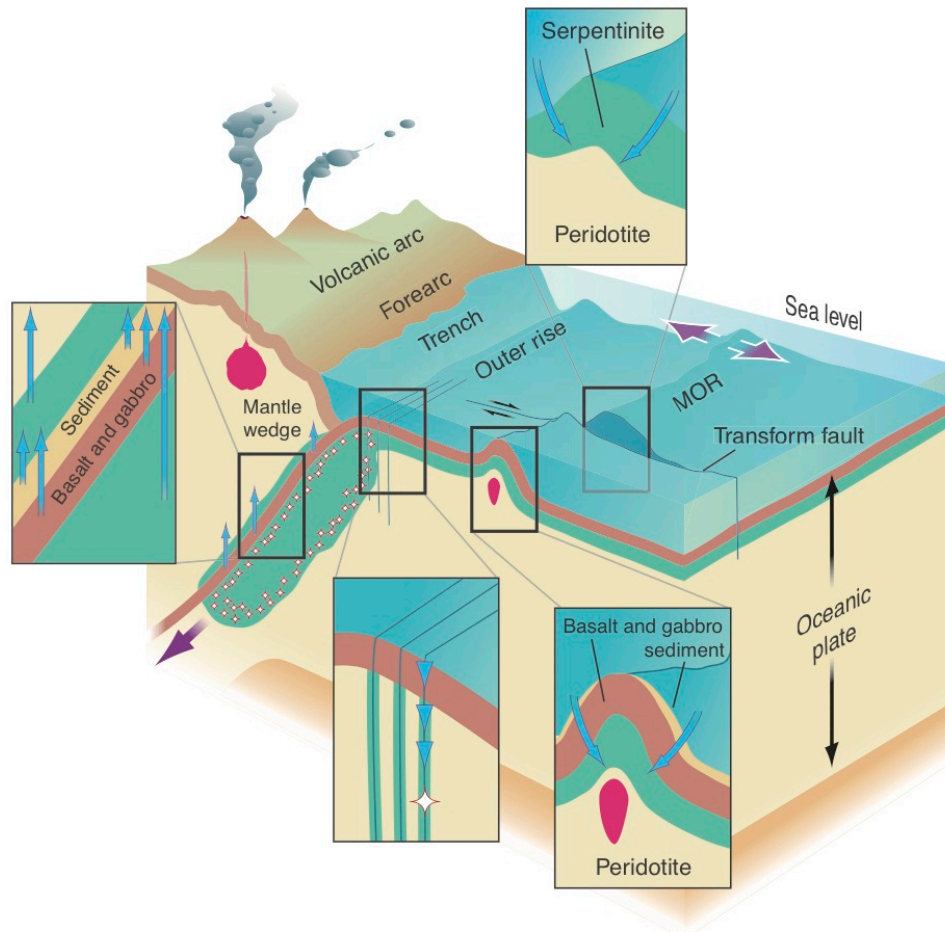


Figure IV.13: Représentation schématisée des différentes zones de formation des serpentines (Kerrick, 2002). Les grandes flèches mauves indiquent le mouvements relatifs des plaques, les zones magmatiques sont représentées en rouge, et les flèches bleues montrent les zones d'infiltration et d'extraction de fluides.

- (1) Serpentinisation à l'axe de la ride par la circulation de fluides hydrothermaux.
- (2) Serpentinisation des péridotites abyssales par le jeu des failles transformantes.
- (3) Serpentinisation à la fosse par le jeu de failles normales créées par le plongement de la plaque en subduction formant un régime extensif local.
- (4) Serpentinisation du coin mantellique par les fluides issus de la déshydratation de la plaque plongeante

IV.6-1. La serpentinitisation en contexte d'accrétion océanique.

En contexte d'accrétion océanique, l'eau de mer est bien évidemment le fluide responsable de l'hydratation des péridotites. La serpentinitisation va s'effectuer préférentiellement dans un contexte de ride lente (vitesse d'expansion de 1 à 5 cm.an⁻¹; e.g. Boudier et Nicolas, 1985). En effet, dans un contexte de ride rapide (vitesse d'expansion > 9 cm.an⁻¹; e.g. Boudier et Nicolas, 1985), la croûte océanique est épaisse (~7 km) de par la forte activité magmatique à l'axe. Ainsi, à l'exception de rares fenêtres tectoniques (Hess Deep, Mével et Stamoudi, 1996), la mise à l'affleurement de péridotites mantelliques est très peu probable, voire impossible. En revanche, l'activité magmatique épisodique qui caractérise les dorsales lentes va permettre l'affleurement du manteau subocéanique (Cannat *et al.*, 1993;

1995). Les grandes zones de fractures décalant les segments de dorsales vont également être propices à la serpentinitisation. En effet l'épaisseur de la croûte étant extrêmement faible à cet endroit, les fluides vont pouvoir pénétrer en profondeur et ainsi affecter les péridotites sous-jacentes (fig. IV.13-2; *e.g.* O'Hanley, 1991).

Dans ce contexte de ride océanique, d'un point de vue minéralogique, la serpentine va se former et se propager préférentiellement aux joints de grains et par les réseaux de fractures, créant des textures maillées ou en sablier typiques d'une serpentinitisation statique (Wicks et Whittaker, 1977; Prichard, 1979). La phase dominante est la lizardite. Compte tenu du champ de stabilité de la lizardite ainsi que des données en isotopes stables (O et H), les températures de serpentinitisation n'excèdent pas 450-500°C (Evans *et al.*, 1976; Agrinier *et al.*, 1995; 1996; Agrinier et Cannat, 1997; Barnes *et al.*, 2009). Le chrysotile est souvent associé à la lizardite sous forme de phase secondaire (Stamoudi, 2002; Andréani *et al.*, 2007) tout comme l'antigorite, qui pourra exceptionnellement remplacer le chrysotile dans le cas de fortes pressions, (Da Costa *et al.*, 2008). Néanmoins, du fait des conditions Pression-Température nécessaires à la formation d'antigorite, celle-ci ne sera qu'occasionnelle en contexte océanique.

IV.6-2. La serpentinitisation en contexte de subduction.

Les zones de subduction vont également être un contexte favorable à l'hydratation des péridotites. Tout d'abord, avant même de subduire, les péridotites composant la lithosphère plongeante vont pouvoir être hydratées une nouvelle fois par l'eau de mer. En effet, à l'approche de la fosse de subduction, une série grandes failles normales va se former pour accommoder le mouvement de flexure de la plaque plongeante (Christensen et Ruff, 1988). Ces grandes failles, pouvant atteindre des profondeurs allant jusqu'à 20 km, vont permettre la circulation de fluides dans la partie supérieure du manteau lithosphérique (fig. IV.13-3 et IV. 14-1; Kerrick, 2002; Ranero *et al.*, 2005).

Par la suite, le plongement de la lithosphère va également être favorable au contact eau/manteau. En effet, l'augmentation progressive des conditions Pression-Température va entraîner la déshydratation des roches constitutives de la plaque plongeante (sédiments, basaltes, serpentinites). Les fluides libérés vont alors percoler vers la surface par différence de densité, hydratant le coin mantellique sus-jacent (Peacock, 1987; 1990; Peacock et Hyndman, 1999; Hyndman et Peacock, 2003). De par les mouvements de convection descendants au sein du coin mantellique, la couche serpentineuse, également appelée chenal de serpentinitisation, va pouvoir être entraînée en profondeur. Dès lors, compte tenu des forts degrés de Pression-

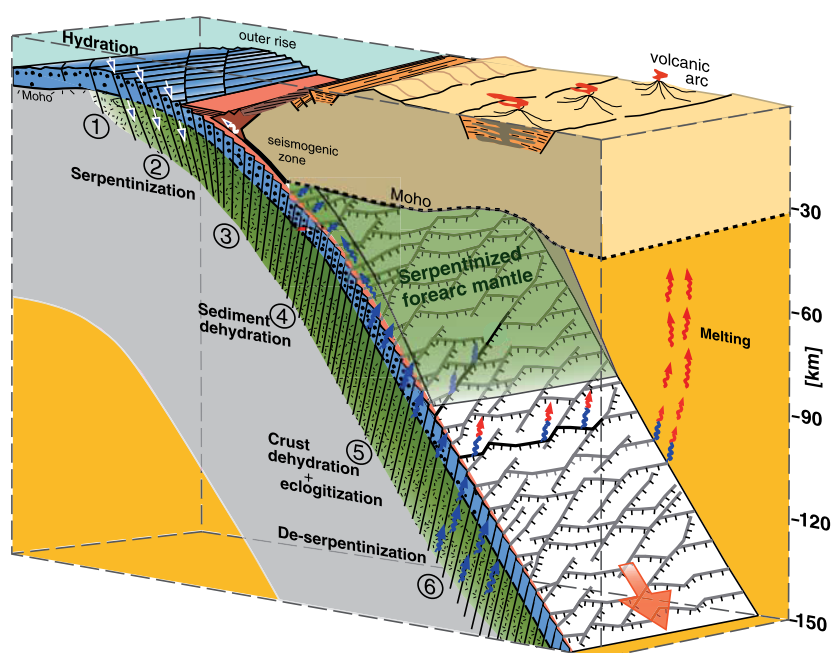


Figure IV.14: Modèle conceptuel sur l'évolution métamorphique de la lithosphère océanique subduite et du coin mantellique associé (modifié d'après Ranero *et al.*, 2005). (1) Formation de failles normales à la fosse. (2-3) Circulation de fluides dans les failles serpentinisant les péridotites de la partie supérieure de la lithosphère. (4) Déshydratation des sédiments due à l'augmentation des conditions PT, entraînant l'hydratation du manteau sus-jacent. (5) Déshydratation de la croûte contribuant également à la formation de serpentinites dans le coin mantellique. (6) Déstabilisation de la serpentine de la plaque plongeante entraînant un important relargage d'eau conduisant à la genèse des magmas d'arc.

Température dans ce contexte, l'antigorite va être la variété structurale dominantes. Comme l'ont montré les études expérimentales (Ulmer et Trommsdorff, 1995, Wunder *et al.*, 1997; 2001), l'antigorite est stable jusqu'à 650°C. Au delà, sa déstabilisation va entraîner un relargage important de fluides dans une zone géographique très limitée. Le solidus de la péridotite va alors être drastiquement abaissé, entraînant la fusion des péridotites aboutissant à la genèse des magmas d'arc. La position des édifices volcaniques par rapport à la fosse va donc être un bon indicateur de la profondeur à laquelle l'isotherme 650°C est atteint (Hattori et Guillot, 2003), ceci dépendant totalement de l'angle de plongement de la lithosphère. En effet, plus l'angle de plongement sera important, plus l'isotherme de déstabilisation de l'antigorite sera rapidement atteint, et plus le volcanisme se situera près de la fosse (Cross et Pilger, 1982). Néanmoins, les nombreuses études sur le sujet ont permis de définir un intervalle moyen pour la profondeur de déstabilisation des serpentines allant de 90 à 110 km (*e.g.* Cross et Pilger, 1982; Peacock, 1987; 1990; Ulmer et Trommsdorff, 1995, Wunder *et al.*, 1997; 2001; Peacock et Hyndman, 1999; Rüpke *et al.*, 2002; Hyndman et Peacock, 2003).

Chapitre V: La serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie

En dépit des nombreuses études géologiques publiées sur l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie, très peu se sont intéressées à la serpentinitisation (Orloff, 1968; Trescases, 1969; Barnes *et al.*, 1978). Orloff (1968) montre que la serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie a affecté l'ophiolite de façon décroissante de la base vers le sommet: elle est totale à la base (semelle serpentineuse; Avias, 1967) et peut-être nulle au sommet. De plus, les travaux de Dubacq (2005) et Audet (2008) sur les serpentinites affleurant à la base du massif de Koniambo suggèrent que plusieurs générations de serpentines ont cristallisé, et ce probablement dans des contextes géodynamiques différents. En effet, l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie s'est formée dans un contexte de ride océanique avant d'évoluer vers un environnement supra-subductif avant son obduction finale sur la ride de Norfolk (chapitre III; Ulrich *et al.*, 2010). Or, le chapitre IV montre que ces différents contextes sont favorables à la formation de la serpentine. De plus, les conditions thermodynamiques étant variables d'un environnement à l'autre, différents polymorphes de serpentine vont cristalliser en fonction du contexte géodynamique.

Basée sur des observations de terrain, ce chapitre présente une description des caractéristiques de la serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie ainsi que différents faciès minéralogiques, associés ou non aux serpentines. Ce chapitre va également localiser et présenter les échantillons analysés dans la suite de cette étude. Les différentes questions relatives à la problématique de la serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie et auxquelles tenteront de répondre les chapitres suivants seront finalement posées.

V.1. Localisation des zones d'étude et d'échantillonnage.

Comme pour la partie précédente (chapitre III), les campagnes de terrain ont été focalisées sur les massifs ophiolitiques. L'étude de la serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie ne prend pas en compte la partie superficielle des massifs où les latérites ont remplacé les péridotites, et où des serpentines secondaires se sont développées dans les saprolites au détriment des serpentines primaires (Pelletier, 2003). L'échantillonnage s'est focalisé sur la partie haute des massifs (où la serpentinitisation est souvent partielle) ainsi que sur la partie basale, composée uniquement de serpentinites (*i.e.* la semelle serpentineuse; Paris, 1981; Sécher, 1981; Moutte, 1982). Les campagnes de terrain se sont principalement déroulées sur le massif de Poro (partie du nord-est du Massif du Sud où les péridotites sont très peu serpentinisées), et sur les klippes de la côte Ouest (massifs du Kopéto, du Koniambo, de Tiébaghi et de Poum; fig. V.1).

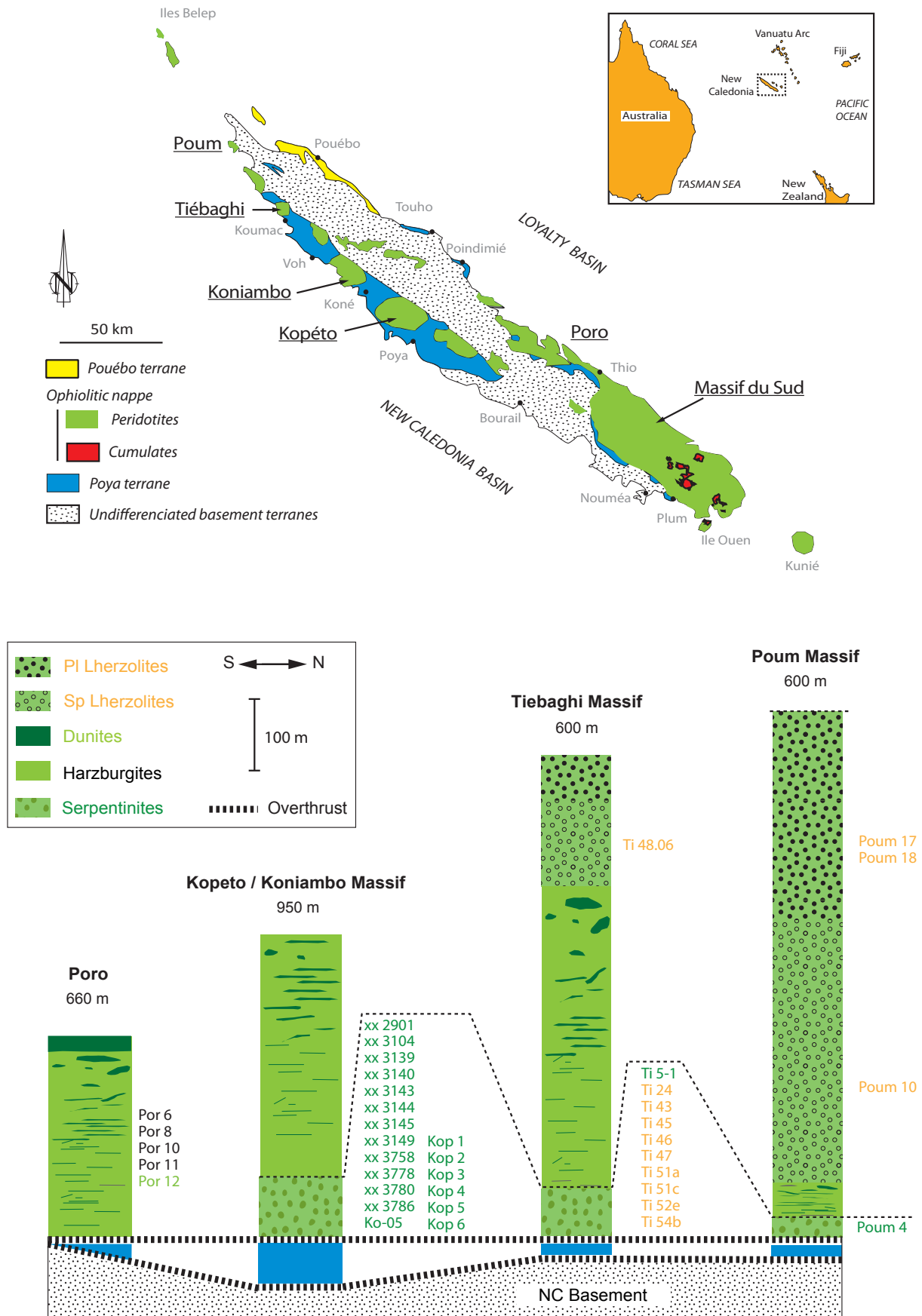


Figure V.1: Localisation des zones d'étude et d'échantillonnage. Les campagnes de terrain ont été réalisées sur les massifs de Poro, du Kopéto, du Koniambo, de Tiébaghi et de Poum. La trentaine d'échantillon analysés et présentés dans les chapitres suivants ont été prélevés en partie dans la section haute (partiellement serpentinisée) et majoritairement dans la semelle serpentineuse des massifs (valeurs en mètres: altitude maximum).

Une trentaine d'échantillons ont été analysés pour l'étude de la serpentinisation. Ils sont répertoriés et localisés dans la figure V.1. Parmi ces échantillons, une dizaine a été prélevée dans la partie haute des massifs, là où les péridotites sont partiellement serpentinisées. Le reste des échantillons est issu de la semelle serpentineuse des klippes. Enfin, pour être le plus représentatif possible, l'échantillonnage comprend à la fois des serpentinites issues d'harzburgites et de lherzolites.

V.2. La serpentinisation dans la partie supérieure des massifs.

V.2-1. Description macroscopique.

Les assemblages minéralogiques observés dans les péridotites de la partie supérieure des massifs sont décrits en détails dans le chapitre III. Ces roches sont constituées majoritairement d'olivine (60 à 90%) et de pyroxènes (ortho- et/ou clinopyroxène selon les massifs), et présentent un degré de serpentinisation variable ("faciès supérieur" décrit par Orloff, 1968). Les péridotites faiblement serpentinisées, situées plutôt dans la partie haute de l'unité, présentent suivant les massifs des faciès typiques d'harzburgites ou de lherzolites: les cassures fraîches présentent une couleur verte caractéristique de l'olivine. Les pyroxènes, beaucoup plus clairs, sont également facilement identifiables (fig. V.2). Les minéraux sont généralement en grains de taille millimétrique (1 à 2 mm pour l'olivine).

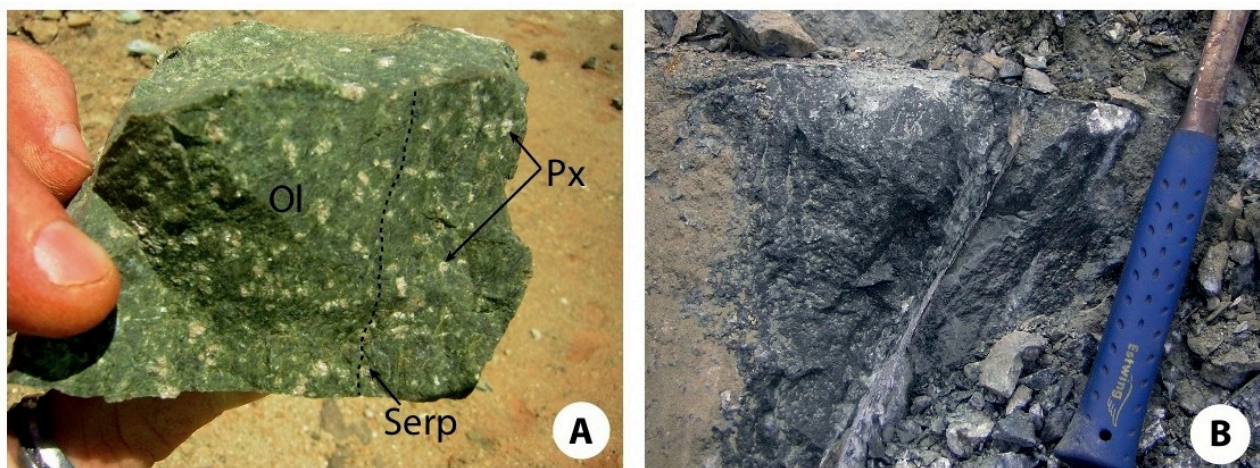


Figure V.2: Photographies de péridotites (lherzolites) de la partie supérieure du massif de Poum présentant différents degrés de serpentinisation. **(A):** Lherzolite faiblement serpentinisée. La couleur verte est caractéristique de la matrice à olivine (Ol), laquelle peut être localement recoupée de veines millimétriques de serpentine (Serp). Les petits minéraux blancs correspondent aux pyroxènes (Px). **(B):** Péridotite sombre, symbolisant une serpentinisation intégrale de la roche à la base de l'unité.

La serpentine se manifeste sous forme de petites veinules noires, localisées principalement en bordures des minéraux, mais pouvant également recouper les grains fracturés. Lorsque le degré de serpentinisation s'intensifie ($> 50\%$, "faciès normal" décrit par Orloff, 1968), plus bas dans la séquence, la roche prend une teinte nettement plus sombre. La serpentinisation est massive, et remplace progressivement la totalité de l'olivine. À la base de cette unité, l'olivine est souvent totalement serpentinisée (fig. V.3b; "faciès basal" décrit par Orloff, 1968). À l'opposé, le pyroxène semble relativement protégé.

V.2-2. Description microscopique.

Les observations en microscopie optique montrent que, à l'exception de quelques secteurs en Nouvelle-Calédonie, la serpentine est toujours présente. Celle-ci se présente de façon relativement commune. Elle se développe majoritairement aux joints de grains autour des olivines. La cristallisation au sein de fractures à travers les minéraux primaires (fig. V.3a), se développe de façon centripète par rapport à la fracture, aboutissant à la formation d'une texture maillée caractéristique. Les caractéristiques optiques sont globalement celles décrites dans le chapitre IV: la biréfringence est faible, et la serpentine polarise dans les teintes du premier ordre (teinte grise; fig. V.3) De petits grains micrométriques de magnétite, probablement issus de la serpentinisation, cristallisent en réseau, soulignant les bordures des anciens grains d'olivine. Même lorsque la serpentinisation est forte, le pyroxène reste primaire,

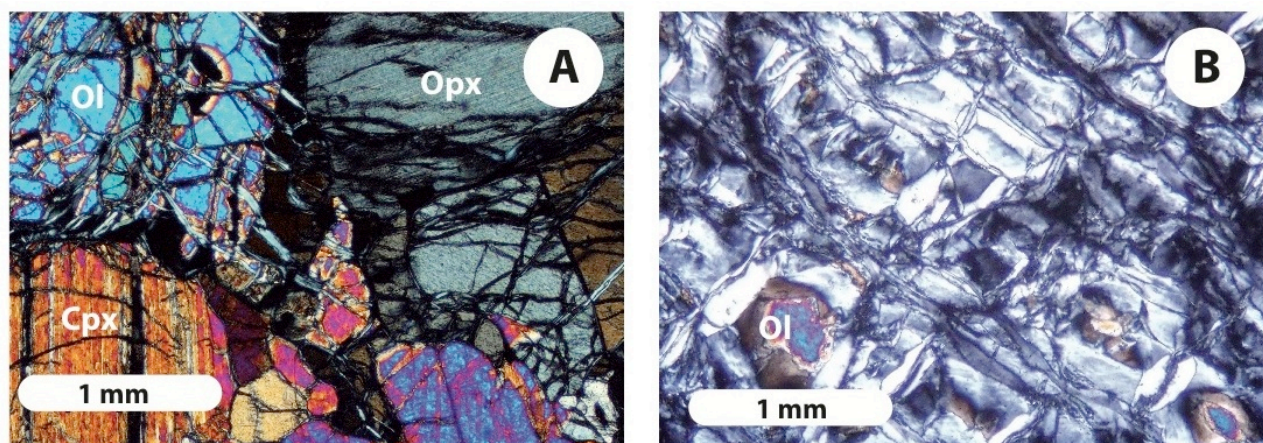


Figure V.3: Microphotographies illustrant les différents degrés de serpentinisation qui affectent les péridotites de la partie supérieure des massifs. (A): Échantillon Ti 48.06 (lherzolite, massif de Tiébaghi), faiblement serpentinisé. La serpentine affecte les joints de grains et se développe également dans les craquelures au sein des minéraux primaires. (B): Échantillon Por 12 (dunite, secteur de Poro) fortement serpentinisé. À l'exception de quelques reliques, l'olivine apparaît complètement transformée. La serpentine forme alors une texture maillée caractéristique.

à l'exception de rares bastites présentes à l'interface entre la base des massifs et les unités supérieures.

Comme le montre le chapitre précédent (chapitre IV), l'identification des serpentines en microscopie optique est peu évidente, du fait notamment de la similitude des propriétés optiques des différents polymorphes. Néanmoins, les différentes observations suggèrent qu'indépendamment du degré de serpentinitisation, une seule génération de serpentine a affecté la partie supérieure des massifs (à l'exception toutefois du développement occasionnel de fibres d'antigorite dans certains plans de failles).

V.3. La serpentinitisation dans la semelle ophiolitique.

V.3-1. Description macroscopique.

Si la serpentinitisation apparaît assez homogène dans la partie supérieure des massifs, une simple observation macroscopique des serpentinites issues de la semelle ophiolitique suffit à montrer qu'elles résultent de phénomènes plus complexes que dans l'unité supérieure. L'unité inférieure a été décrite en détails pour le massif du Koniambo par Dubacq (2005) et Audet (2008). Les travaux de terrain réalisés durant cette thèse montrent que les faciès particuliers caractéristiques de cette unité et décrits dans le massif du Koniambo sont également présents dans l'ensemble des klippes localisées le long de la côte ouest. Fortement démembrée et tectonisée, souvent même bréchique, cette séquence est principalement composée de blocs harzburgitiques anguleux à arrondis, de taille millimétriques à pluridécimétriques et localement recoupées par des horizons dunitiques (fig. V.4). L'ensemble est totalement serpentinitisé, compliquant de ce fait l'identification des protolites (*cf.* description minéralogique ci-dessous).

Comme pour la base de l'unité supérieure, la serpentinitisation massive donne à la roche une teinte générale d'un vert sombre, certains blocs présentant parfois un cœur mauve (fig. V. 5a). Dans d'autres affleurements, la serpentinite prend une teinte plus grisâtre, voire blanchie, montrant dans certains cas une alternance avec des structures lobées plus sombres (faciès Vavouto décrit par Audet, 2008), l'ensemble de ces structures particulières pouvant suggérer localement une forte altération. L'ensemble est recoupé par de nombreuses veines noires millimétriques, identifiées comme de la magnétite (fig. V.5b). L'étude macroscopique sur le terrain permet également de mettre en évidence deux autres types de serpentines, sécantes à la serpentinitisation massive. Le premier type se présente sous forme de veines millimétriques à



Figure V.4: Affleurement de la semelle serpentineuse dans le massif du Koniambo. Comme l'illustre la photographie ci-dessus, la semelle serpentineuse est fortement fracturée, souvent bréchique. Elle est principalement composée de blocs harzburgitiques anguleux à arrondis, de taille variable (millimétrique à pluridécimétrique) et est localement recoupées par des horizons dunitiques (pas dans le cas de cet affleurement). L'ensemble est totalementment serpentinisé (cf. fig. V.5).

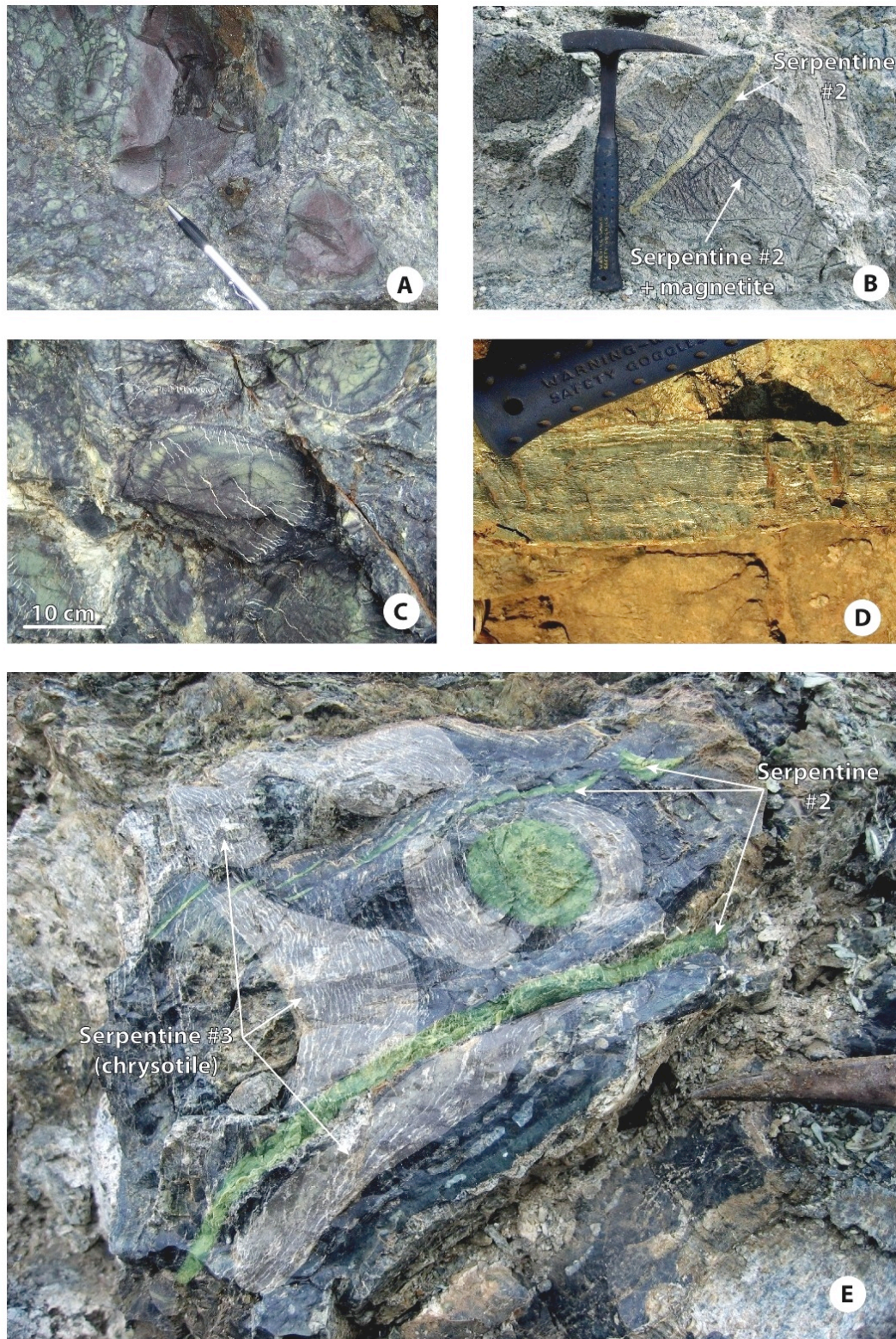


Figure V.5: Photographies des différents faciès décrits dans la semelle serpentineuse de l'ophiolite. **(A):** Bloc anguleux, de nature harzburgitique, composant la semelle ophiolitique. La serpentinisation massive donne à la roche une teinte vert sombre, certains blocs présentant parfois un coeur mauve (massif du Koniambo). **(B):** Deuxième génération de serpentine (veines verte), recoupant la serpentinisation en masse. L'association avec la magnétite est clairement illustrée sur la photographie (massif du Koniambo). **(C et D):** Cristallisation de la troisième génération de serpentine (chrysotile) sous la forme de petites veinules au sein des blocs de serpentinites (C; Koniambo) ou organisée en réseau de veines parallèles entre les blocs (D; Kopéto). **(E):** Illustration de la relation entre les trois types de serpentines sur le terrain: la première génération forme la matrice sombre de la serpentinite. Celle-ci est recoupée par la deuxième génération de serpentine, apparaissant principalement sous forme de veines en "crack-seal" (zone en vert). L'ensemble est finalement recoupé d'une troisième génération de serpentine (chrysotile, zone blanche), dont la cristallisation semble être associée à la fracturation tardive.

centimétriques, de couleur vert clair, recoupant les roches sans montrer d'orientation préférentielle. Celle-ci est en revanche en permanence associée aux veines de magnétite décrites précédemment (fig. V.5b). L'autre variété de serpentine observée dans les serpentinites de la base de l'ophiolite se présente généralement sous la forme de petites veinules micrométriques à millimétriques, voire localement centimétriques et d'aspect fibreux caractéristique. Cette variété de serpentine, de type chrysotile, apparaît comme la plus tardive, celle-ci recoupant non seulement la serpentinisation massive de la matrice, mais également les veines serpentineuses décrites précédemment et associées à la magnétite (fig. V.5e). Sur le terrain, le chrysotile cristallise aussi bien au coeur des blocs qu'en périphérie. Dans le premier cas, il se forme dans de petites craquelures recoupant les deux premières générations de serpentine (fig. V.5c), alors que dans l'autre cas, il forme de grandes veinules fines et allongées, organisées en réseaux et cristallisant en bordures de bloc (fig. V.5d). Son mode de formation suggère qu'il est associé à la fracturation de la semelle. Durant cette campagne de terrain, le lien entre la tectonique et la serpentinisation n'a pas été recherché, l'objectif étant dans un premier temps la caractérisation et l'identification des différentes variétés de serpentines. Néanmoins, une nouvelle étude devrait être prochainement envisagée afin de contraindre cette relation (*cf.* perspectives).

V.3.2. Description microscopique.

Observées en microscopie optique, ces serpentinites apparaissent composées d'une matrice noire à texture maillée, comparable à celle des échantillons fortement serpentinisés de la partie supérieure. Dans la quasi-totalité des échantillons, la serpentinisation est totale. Seulement quelques rares reliques d'orthopyroxène ont pu être observées, mais ce dernier est généralement intégralement transformé en bastite (fig. V.6a). L'olivine résiduelle est inexistante.

La deuxième génération de serpentine, cristallisant en veines et recoupant la serpentinisation massive, représente jusqu'à 10 % de la serpentine. Elle est caractérisée en lame mince par une texture non pseudomorphique (fig. V.6b, d). Son association avec la magnétite, déjà suggérée lors de l'étude macroscopique, est clairement apparente en microscopie. Comme pour la précédente génération de serpentine, cette variété polarise dans les teintes du premier ordre, à l'exception de quelques veines qui montrent des teintes de polarisation légèrement plus élevées. Dans ce cas, la texture du minéral sera légèrement différente, apparaissant plutôt fibreuse (fig. V.6b).

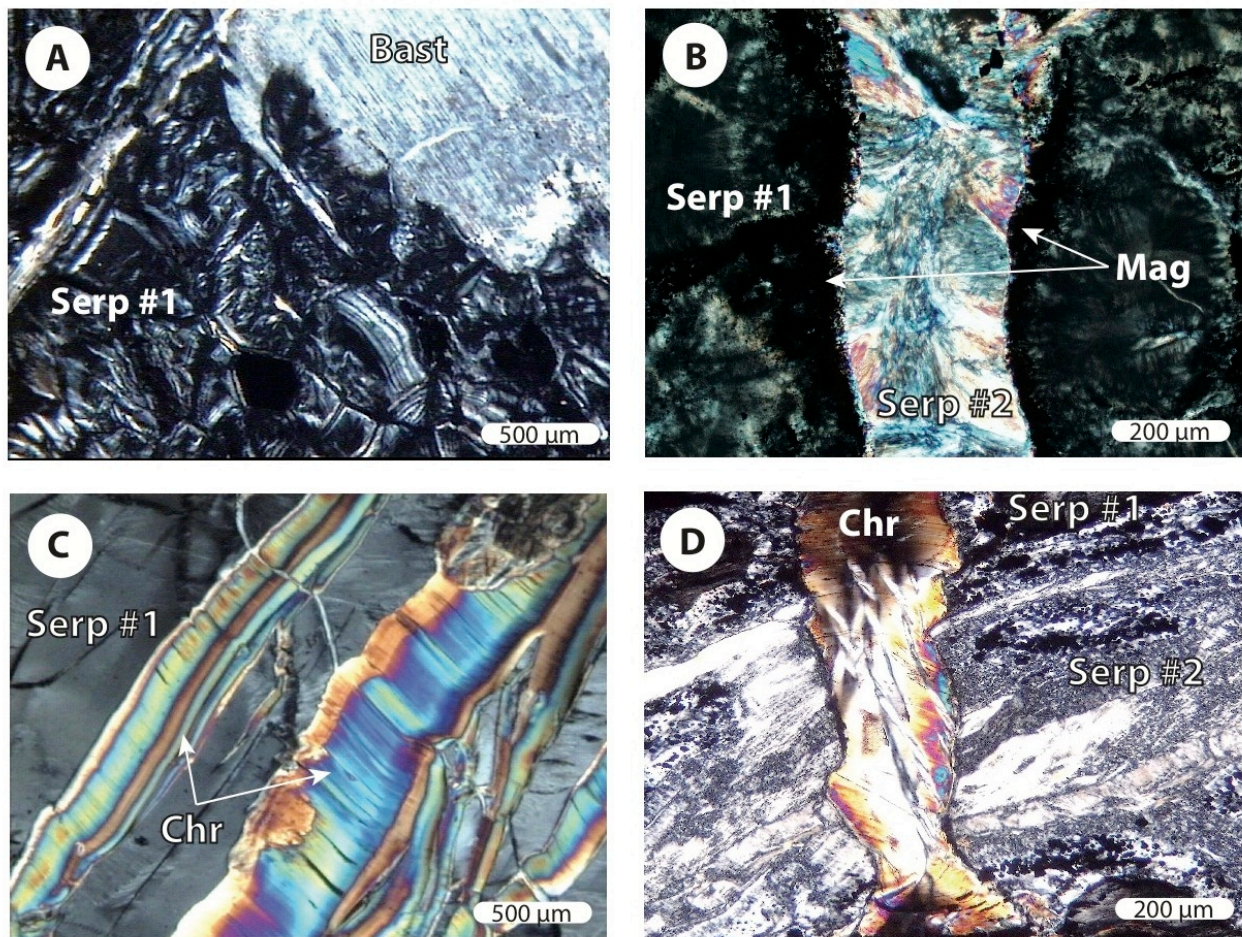


Figure V.6: Microphotographies des différentes variétés de serpentines observées dans la semelle serpentineuse. **(A):** Premier épisode de serpentinitisation (serpentinitisation massive). Les minéraux primaires sont inexistant (pyroxènes transformés en bastites). **(B):** Second polymorphe de serpentine (ici fibreuse) cristallisant en veines et traversant la première serpentine décrite en (A). La magnétite (non visible en LPA) cristallise en bordure de la veine. **(C):** Troisième polymorphe de serpentine (chrysotile). **(D):** Chronologie d'apparition des trois polymorphes: 1. Serp #1; 2. Serp #2; 3. Chrysotile.

La troisième variété de serpentine, le chrysotile, s'identifie relativement aisément en microscopie optique. En effet, sa teinte de polarisation est nettement plus élevée que pour les deux autres variétés précédemment décrites, et son aspect fibreux, déjà visible à l'œil nu, est parfaitement mis en évidence en microscopie (fig. V.6c). La cristallisation des fibres de chrysotile au sein des fractures se fait globalement perpendiculairement aux épontes des veines.

S'il peut être parfois ambigu sur le terrain, l'ordre d'apparition des différentes variétés de serpentine est clairement mis en évidence en microscopie optique (fig. V.6d). En revanche, même si dans certains cas l'étude microscopique suffit à identifier les serpentines (cas ici du chrysotile), il est clair que l'utilisation de techniques plus précises (MET ou spectroscopie Raman) vont être nécessaires pour caractériser les deux autres variétés.

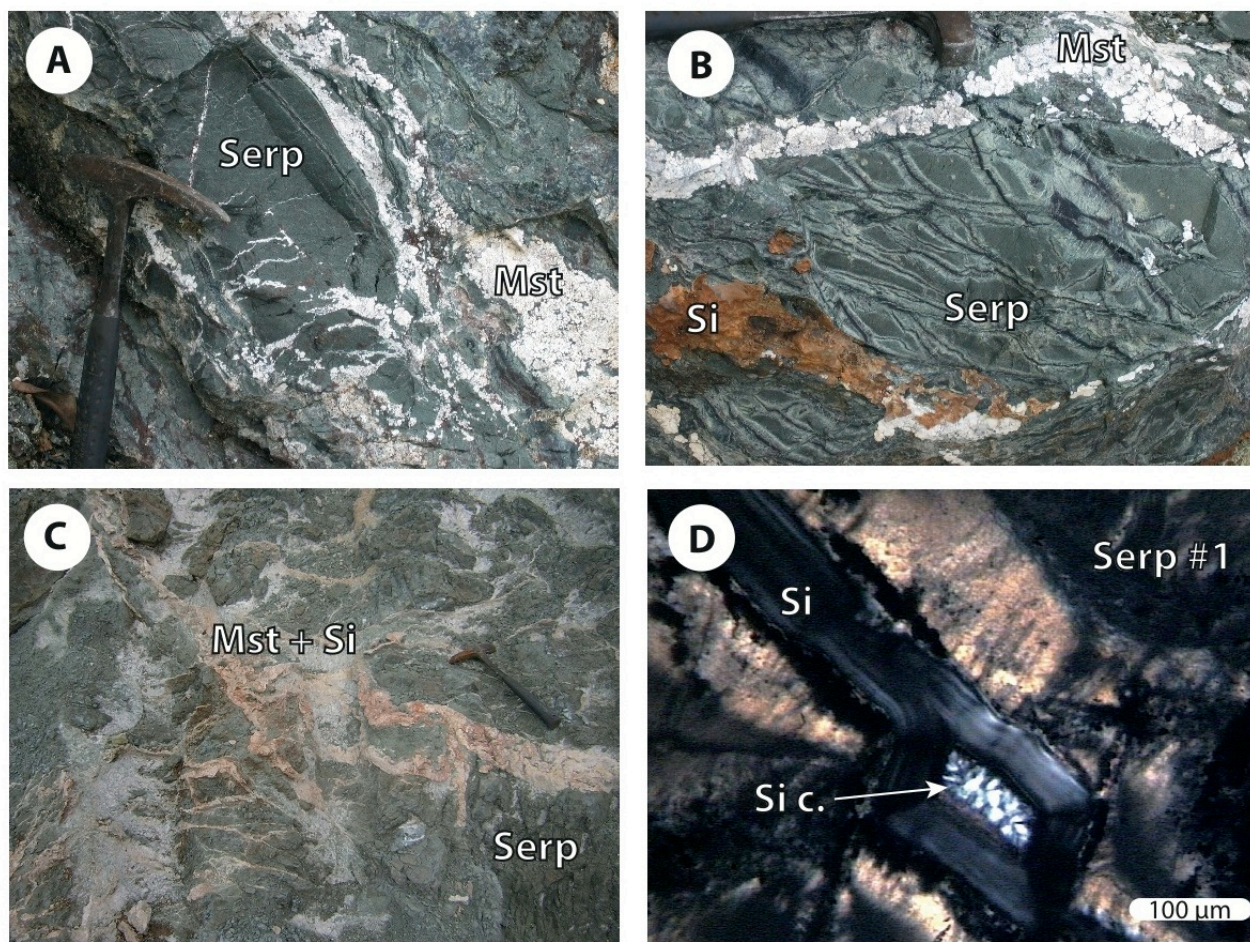


Figure V.7: Photographies (A,B, C) et microphotographie (D) des phases minérales observées dans la semelle serpentinite. **(A):** Cristallisation de filons de magnésite au sein de la serpentinite. Ces filons apparaissent clairement liés à la fracturation (massif du Koniambo). **(B):** Filons de magnésite associés à la silice. Les deux phases minérales utilisent le même réseau de fractures pour se propager, supposant une formation contemporaine (massif du Koniambo). **(C):** Description identique à (C) (massif de Tiébaghi). **(D):** Veine de silice amorphe (Si), localement cristallisée (Si c.) traversant la première génération de serpentinite.

V.4. Les autres phases minérales de la semelle serpentiniteuse.

Outre les différents épisodes de serpentinisation, la semelle ophiolitique est également affectée par la cristallisation de différentes phases minérales dont l'origine est encore discutée. Décrite dans de nombreuses études (*e.g.* Trescasses, 1969; 1973; Dubacq, 2005; Audet, 2008), la magnésite (giobertite, MgCO_3) n'est pas rare. Très facilement reconnaissable sur le terrain, celle-ci cristallise en chou-fleur, formant des filons blancs millimétriques à pluridécimétriques se développant principalement dans les réseaux de fractures (fig. V.7a, b, c). La magnésite présente dans l'ensemble des massifs étudiés, est cependant exclusivement localisée dans la semelle. Elle semble cristalliser au dépend de la serpentinite qu'elle recoupe.

Les filons de magnésite sont fréquemment associés sur le terrain à des cristallisations de silice. Cette silice, d'une couleur marron caractéristique, se propage également sous la forme de

filons millimétriques à pluridécimétriques en utilisant les réseaux de fractures (fig. V.7b, c), expliquant notamment sa présence en plaquage dans de nombreux miroirs de faille. En microscopie optique, cette silice est généralement amorphe, mais peut-être localement cristallisée de façon colloïdale (fig. V.7d). L'étude microscopique met également en évidence le remplissage par cette silice de toutes petites fractures (inframillimétriques). Tout comme pour la magnésite, les filons de silice ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle.

V.5. Problématique de la serpentinisation en Nouvelle-Calédonie.

Les études de terrain menées sur les différents massifs ophiolitiques de la Nouvelle-Calédonie ainsi que les observations faites en microscopie optique montrent que la serpentinisation s'est déroulée en plusieurs étapes:

- Le premier stade de serpentinisation, massive, a affecté l'ophiolite de façon décroissante de sa base à son sommet. Ceci est particulièrement vrai dans les massifs harzburgitiques (*e.g.* Kopéto ou Koniambo). Si quelques péridotites complètement fraîches ont pu être décrites au sommet des massifs sous les horizons saprolitiques, la quasi totalité des roches est affectée (au moins partiellement) par ce premier stade de serpentinisation;
- La seconde serpentinisation concerne uniquement la semelle des massifs ophiolitiques et se caractérise par des veines recoupant la première génération de serpentines.
- La troisième variété de serpentine, de type chrysotile d'après les différentes descriptions macroscopiques et microscopiques, cristallise sous forme de petites veinules et recoupe les deux précédentes générations de serpentines, correspondant de ce fait à la variété la plus tardive. Celle-ci est, tout comme la deuxième serpentinisation, restreinte à la semelle des massifs ophiolitiques.

La présence de différentes générations de serpentine au sein de l'ophiolite suppose donc des changements de contexte géodynamique, hypothèse cohérente d'après les résultats obtenus dans le chapitre III (Ulrich *et al.*, 2010).

Les observations de terrain montrent également que la semelle serpentineuse des massifs est un environnement particulier à la base de l'ophiolite. En effet, elle est tout d'abord la seule unité où les trois épisodes de serpentinisation sont observés. Elle est ensuite caractérisée par d'abondantes cristallisations de phases minérales secondaires (magnésite et silice), semble-t-il postérieures à la serpentinisation. De plus, les études précédentes (Dubacq,

2005; Audet, 2008) ainsi que le chapitre à venir montrent qu'elle est également caractérisée par une composition chimique sensiblement différente de celle des péridotites de la partie supérieure des massifs. Enfin, à tout ceci se surimposent vraisemblablement des phénomènes supergènes liés aux conditions d'altération intense existantes en Nouvelle-Calédonie.

La suite de l'étude va donc tenter par des approches minéralogiques et géochimiques de faire la part entre les minéralogies héritées de la formation de l'ophiolite et celles, plus récentes, pouvant notamment être liées à l'altération supergène.

Chapitre VI: Caractérisation minéralogique et géochimique des serpentinites

L'objectif de cette étude est dans un premier temps d'identifier de façon claire les différentes variétés de serpentines en présence dans l'ensemble de l'ophiolite. Pour cela, la méthode de spectrométrie Raman détaillée dans le chapitre IV a été privilégiée. La suite de l'étude est en revanche plus focalisée sur la semelle serpentineuse, l'objectif étant ici d'expliquer en quoi et surtout pourquoi cette unité apparaît si différente du reste de l'ophiolite. Pour cela, plusieurs techniques ont été employées pour caractériser la minéralogique complexe des échantillons, notamment du fait des mélanges de phases minéralogiques décrites dans le chapitre précédent. Ainsi, une nouvelle technique de cartographie utilisant la microfluorescence X a été développée au LGCA de Grenoble. L'analyse des éléments majeurs et des terres rares dans ces échantillons a également été réalisée (méthode chapitre II). Enfin, l'analyse des isotopes stables (oxygène et hydrogène) a été effectuée en association avec l'Université de Lausanne (Suisse), afin de caractériser les fluides à l'origine de la serpentinisation.

Les études minéralogiques et géochimiques effectuées pour tenter de différencier les phases minérales héritées de la formation de l'ophiolite de celles issues de l'altération supergène sont présentées dans ce chapitre. La première partie de ce chapitre présente les différentes approches analytiques utilisées dans ce travail. L'ensemble des résultats obtenus sera ensuite exposé dans une deuxième partie puis finalement discutée dans la dernière partie de ce chapitre.

VI.1 Présentation des méthodes analytiques.

VI.1-1. Les analyses Raman.

Les spectres Raman présentés ont été mesurés au laboratoire des Sciences de la Terre de l'ENS Lyon sur un spectromètre Labram HR800 Jobin Yvon Horiba. Les mesures ont été effectuées sur lame mince ou échantillon macroscopique sur un intervalle de nombre d'ondes allant de 200 à 750 cm^{-1} pour les basses fréquences et de 3550 à 3850 cm^{-1} pour les hautes fréquences (groupements hydroxyles). Les spectres mesurés correspondent à une moyenne de 5 acquisitions ponctuelles (sur le même point) de 10 secondes chacune. Ce mode d'acquisition permet d'affiner la taille des pics ainsi que de réduire de façon non négligeable le bruit de fond. Les caractéristiques des spectres obtenus sont en parfait accord avec ceux décrits par Lemaire (2000) pour toutes les variétés de serpentines (fig. IV.9).

VI.1-2. *Les analyses géochimiques.*

a) *Analyses des éléments majeurs et des terres rares.*

Les protocoles utilisés pour l'analyse des éléments majeurs et des terres rares sont les mêmes que ceux décrits dans la première partie de la thèse pour l'analyse des échantillons de la partie supérieure des massifs (chapitre II, éléments majeurs: Cotten *et al.*, 1995; terres rares: Ulrich *et al.*, soumis).

b) *Isotopie de l'oxygène et de l'hydrogène.*

Les isotopes de l'oxygène ont été mesurés à l'Université de Lausanne (Suisse) en utilisant une méthode similaire à celle décrite par Sharp (1990; 1992) et Rumble et Hoering (1994), et détaillée ensuite par Kasemann *et al.* (2001). Les analyses sont effectuées sur des poudres pour les échantillons en roche totale ainsi que sur les minéraux. Les poudres de serpentines ont été obtenues par microforage au sein des différentes serpentines en utilisant un foret de 500 μm de diamètre. Entre 1.0 et 2.0 mg de poudre sont chargés sur un porte-échantillon en Platine mis sous un vide de $\sim 10^{-6}$ mbar. Après une préfluorination de la chambre à échantillons, les échantillons sont chauffés avec un laser à CO_2 dans une atmosphère à F_2 pur à une pression de 50 mbar. L'excès de F_2 est séparé de l' O_2 produit par une conversion en Cl_2 en utilisant du KCl maintenu à 150°C . Le O_2 extrait est collecté dans un tamis moléculaire (5Å) puis analysé avec un spectromètre de masse Finnigan MAT 253. Les résultats obtenus sont donnés dans la notation δ standard, exprimée par rapport à la valeur SMOW en ‰. Afin de contraindre des analyses, des mesures sur un standard (grenat UWG-2, Valley *et al.*, 1995) ont été réalisées tous les 5-6 échantillons. Les résultats obtenus sur le standard (5.78 ± 0.25 ‰) sont cohérentes avec la valeur théorique proposée par Valley *et al.* (1995) (5.8 ‰).

Les isotopes de l'hydrogène ont également été mesurés à l'Université de Lausanne en utilisant la méthode de Sharp *et al.* (2001). L'échantillon (entre 0.5 et 1 mg de poudre) chargé dans une capsule en étain est vaporisé à haute température dans un tube en carbone. Du deutérium (H_2) et du monoxide de carbone (CO) sont produits par réaction avec le carbone à 1450°C en présence d'hélium gazeux. Les gaz produits sont alors séparés dans un chromatographe gazeux et analysés à l'aide d'un spectromètre de masse Thermo-Finnigan Delta Plus XL, configuré pour l'analyse de isotopes de l'hydrogène en flux continue. Comme

pour l'oxygène, les résultats obtenus sont donnés dans la notation δ standard, exprimée par rapport à la valeur SMOW en ‰. La précision obtenue sur les différentes mesures du standard G1 (biotite; n=16) est égale à ~ 2 ‰.

VI.1-3. La cartographie par microfluorescence X.

Des cartographies par microfluorescence X ont été réalisées afin de caractériser chimiquement l'ensemble des phases minérales composant la semelle serpentineuse et de pouvoir discuter les transferts élémentaires qui se sont manifestement produits. Des cartes de concentrations élémentaires ont ainsi été effectuées, à partir desquelles des cartes de phases ont ensuite été calculées. Ces cartes ont pour objectif d'identifier les phases minérales ainsi que leur proportion respective au sein de l'échantillon. Les méthodes d'acquisitions sont détaillées ci-dessous.

a) Cartes de quantification.

Le protocole a été développé au LGCA de Grenoble sur un EDAX Eagle III. Les paramètres de la machine utilisés durant l'analyse sont répertoriés dans la table VI.1. L'analyse est effectuée en utilisant un faisceau de 50 μm , avec un pas d'analyse de 50 μm et un temps

Instrument	EDAX Eagle III
Logiciel (version)	Vision 32 XRF (4.953-974X)
Paramètres du faisceau	
Voltage (kV)	40
Ampérage (μA)	250
Taille (μm)	50
Grille d'analyse	256 x 200 pixels
Pas d'analyse (μm)	50
Temps d'acquisition par point (ms)	600
Gamme d'énergie mesurée	0 à 20 kV
Éléments mesurés	Si, Mg, Fe, Al, Ni, Ti, Ca, Cr
Éléments non mesurés fixés	H ₂ O, concentration fixée à 13 wt.% (H ₂ O+CO ₂ = 52.3 wt.% pour l'échantillon xx3780)
Mode d'acquisition	Standardless

Table VI.1: Paramètres utilisés durant l'analyse des échantillons en microfluorescence X.

d'acquisition fixé à 600 ms/pt. Les éléments sont choisis en fonctions des concentrations chimiques déterminées sur roche totale (*cf.* Table VI.3). Compte tenu de la précision du détecteur ainsi que du temps d'acquisition, seuls certains éléments majeurs présentent une concentration suffisante dans la roche pour être correctement mesurés (>1000 ppm).

La quantification peut s'effectuer par deux approches différentes: soit les mesures sont corrigées par des mesures de standards (mode Standards), soit elles ne sont pas corrigées (mode Standardless). L'utilisation du premier mode permet d'obtenir une très bonne précision sur les mesures (erreur <1.5% en absolue sur les éléments majeurs). En revanche, le mode Standards requiert la connaissance de chaque phase minérale en présence dans l'échantillon, puisque chacune nécessite l'utilisation d'un standard. Cette méthode peut donc devenir assez contraignante, notamment dans "l'exploration" d'échantillons hétérogènes. À l'inverse, le mode Standardless qui ne nécessite pas de standard présente un grand intérêt dans l'étude d'échantillon dont la minéralogie n'est pas totalement connue. De ce fait, l'application du mode Standardless nous a paru le plus judicieux pour les échantillons de la Nouvelle-Calédonie, la précision en absolue de ce mode restant satisfaisante puisqu'estimée entre 2 et 3 % sur les éléments majeurs.

La microfluorescence X ne permet pas de mesurer les éléments plus légers que le sodium. Cependant, le logiciel autorise l'intégration d'un paramètre, le KENO (Known Elements Not Observed), correspondant à la concentration (en wt.%) d'un élément non mesuré par l'Eagle mais dont la présence au sein de l'échantillon est connue (*e.g.* les phases volatiles). Pour les échantillons analysés durant cette étude, un KENO de 13 wt.% a été fixé pour l'eau avant l'acquisition (valeur théorique pour une serpentine). Les résultats bruts sont obtenus en carte de nombres de coups pour chaque élément. Les concentrations en wt.% sont alors déterminées par le logiciel de contrôle de la machine *Vision 32*. Celui-ci va effectuer à partir des cartes ROI un calcul itératif prenant en compte les paramètres fondamentaux de la matrice minérale (*cf.* van Sprang, 2000; Mantler et Kawahara, 2004; Thomsen, 2007) et pouvant y inclure le paramètre KENO. L'algorithme de calcul fonctionne de telle façon qu'il va utiliser cette concentration à hauteur de ce qui lui est nécessaire pour que la somme des concentrations boucle à 100%. La figure VI.1 montre la comparaison entre les résultats ROI et quantifiés.

Afin de vérifier tout d'abord la cohérence des résultats pour chaque échantillon, une carte de la somme des concentrations a été réalisée (carte Sum). Celle-ci permet également de déduire indirectement une quantification des phases non mesurées (*e.g.* H₂O) par simple soustraction: H₂O = 1 - somme des quantifications.

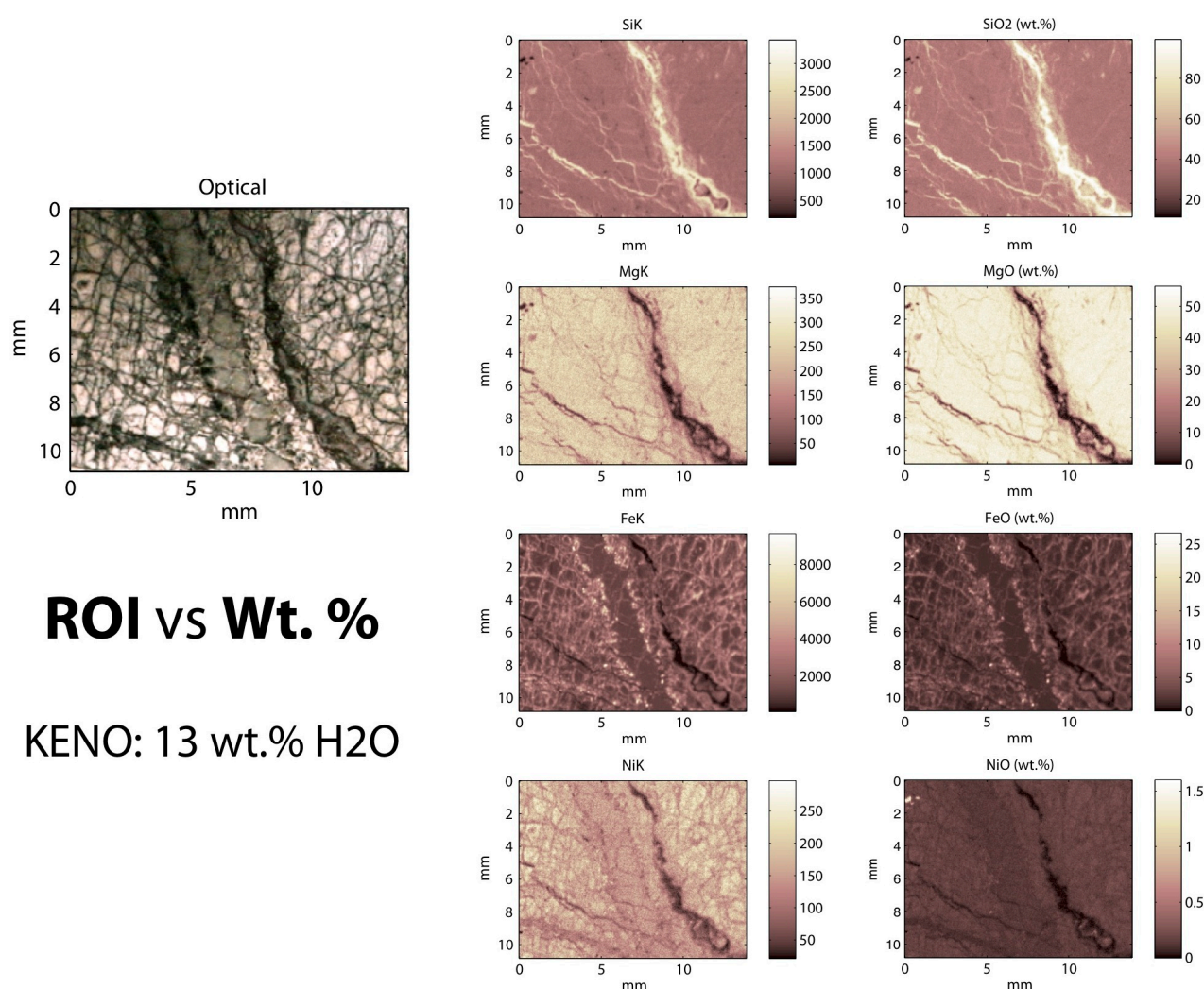


Figure VI.1: Comparaison des cartographies obtenues en ROI (Region Of Interest; échelle en nombre de coups) et en wt.%. Le calcul des wt.% prend en compte 13 wt.% pour la valeur du KENO (ici la concentration de l'eau).

b) Les cartes de phases.

Les cartes de phase vont mettre en évidence la proportion relative par pixel de chaque phase minérale en présence dans les échantillons. La méthode publiée par Muñoz *et al.* (2008), appliquée pour des cartographies XANES, a été ici transposée pour une utilisation sur les cartographies de microfluorescence X. Les cartes de phases minérales présentées ci-dessous utilisent directement les cartes de quantification obtenues pour chaque élément. Celles-ci sont calculées grâce à un script écrit sous Matlab®, en partenariat avec Manuel Muñoz et Clément Marcaillou (LGCA Grenoble).

Les cartographies chimiques sont compilées sous la forme d'une matrice 3D (X,Y,Z), où X et Y correspondent à la taille de la carte en millimètre, et où Z correspond la concentration chimique en wt. % pour chaque élément (fig. VI.2). Les concentrations de

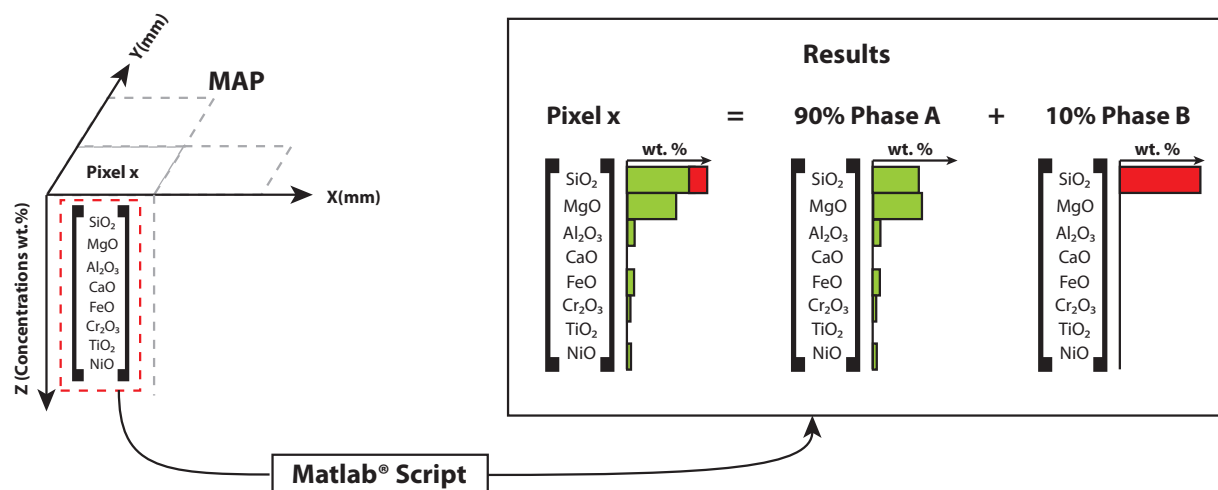


Figure VI.2: Représentation schématique du traitement des cartographies chimiques pour obtenir les cartes de phase. Dans cet exemple, le traitement sur le pixel x , via l'utilisation du script Matlab®, permet de mettre en évidence la présence de deux phases minérales différentes ainsi que leur pourcentage respectif au sein du pixel analysé.

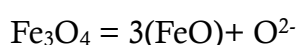
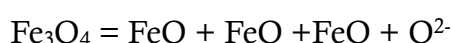
chaque pixel de la carte vont alors être comparées à celles de phases (ou vecteurs) standards préalablement définies. Les résultats sont obtenus sous la forme de cartes permettant non seulement d'identifier les phases minérales en présence mais également d'estimer leur pourcentage sur chaque pixel.

La justesse des cartes de phases dépend donc directement de la détermination des vecteurs standards. Ces derniers ont donc été définis selon plusieurs critères, variables selon les phases minérales observées:

- La serpentine et le talc: pour ces deux phases, les concentrations en SiO_2 et MgO correspondent aux compositions théoriques définies selon leur structure minéralogique respective, ces dernières étant similaires aux quantifications mesurées par l'Eagle. Une petite quantité de FeO est aussi ajoutée, ces deux phases n'étant pas purement magnésiennes (*cf.* partie Résultats ci-dessous).
- La magnétite: est strictement composée de fer, et plus particulièrement d'un assemblage $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Or, les vecteurs standards comme les quantifications ont été mesurées en FeO . Il a donc fallu convertir la proportion de $\text{FeO}_{\text{Total}}$ de la magnétite en FeO . La magnétite peut être décomposée comme suit:



et donc



En négligeant l'oxygène restant et en effectuant le calcul des masses molaires:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 251.53 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$3 \times \text{FeO} = 215.52 \text{ g.mol}^{-1}$$

Donc, en première approximation, une magnétite contient 91.3% de FeO.

▸ La magnésite: La magnésite (MgCO_3) est une phase minérale essentiellement composée de CO_2 et de MgO. La concentration en MgO choisie pour le vecteur standard correspond à la composition théorique définie selon la structure minéralogique de la magnésite ($\text{MgO} = 47.8 \text{ wt.}\%$; $\text{CO}_2 = 52.2$).

▸ La chromite: il s'agit de la seule phase pour laquelle la composition du vecteur standard est issue d'une moyenne d'analyse ponctuelle faite en microfluorescence X. Deux raisons ont conduit à ce choix. Tout d'abord, la composition des chromites présentes dans les échantillons est très éloignée de la composition théorique du minéral (pôle pur ferreux: Fe_2CrO_4), avec des concentrations en FeO, MgO et Al_2O_3 de l'ordre de 12 wt.%. Ensuite, elle est la seule phase à présenter des surfaces suffisamment grandes pour effectuer une analyse ponctuelle sans mesurer en parallèle d'autres phases.

L'ensemble de ces concentrations sont listées dans la table VI.2. Enfin, comme pour la quantification, une carte de la somme des phases est réalisée pour chaque échantillon et utilisée comme critère de qualité des résultats obtenus.

	Serpentine	Magnétite	Chromite	Magnésite	Talc
SiO₂ (wt. %)	43.3	-	0.02	-	63.4
MgO	43.6	-	12.8	47.8	31.9
Al₂O₃	-	-	11.5	-	-
CaO	-	-	0.02	-	-
FeO	1.5	93.1	12.6	-	1.5
Cr₂O₃	-	-	61.9	-	-
TiO₂	-	-	0.08	-	-
NiO	0.1	-	0.1	-	0.1

Table VI.2: Concentrations déterminées pour les phases standards utilisées dans le script Matlab® pour élaborer les cartes de phases.

VI.2. Résultats.

VI.2-1. Les analyses Raman.

a) La serpentine dans la partie supérieure des massifs.

Les analyses Raman ont été effectuées à la fois sur des serpentines issues de lherzolites et de harzburgites. Les échantillons analysés (fig. V.1) présentaient des degrés variables de serpentinisation et sont donc considérés comme représentatifs du processus de serpentinisation qui a affecté la partie supérieure de l'ophiolite. Les résultats des mesures sont présentés dans les figures VI.3, VI.4 et VI.5.

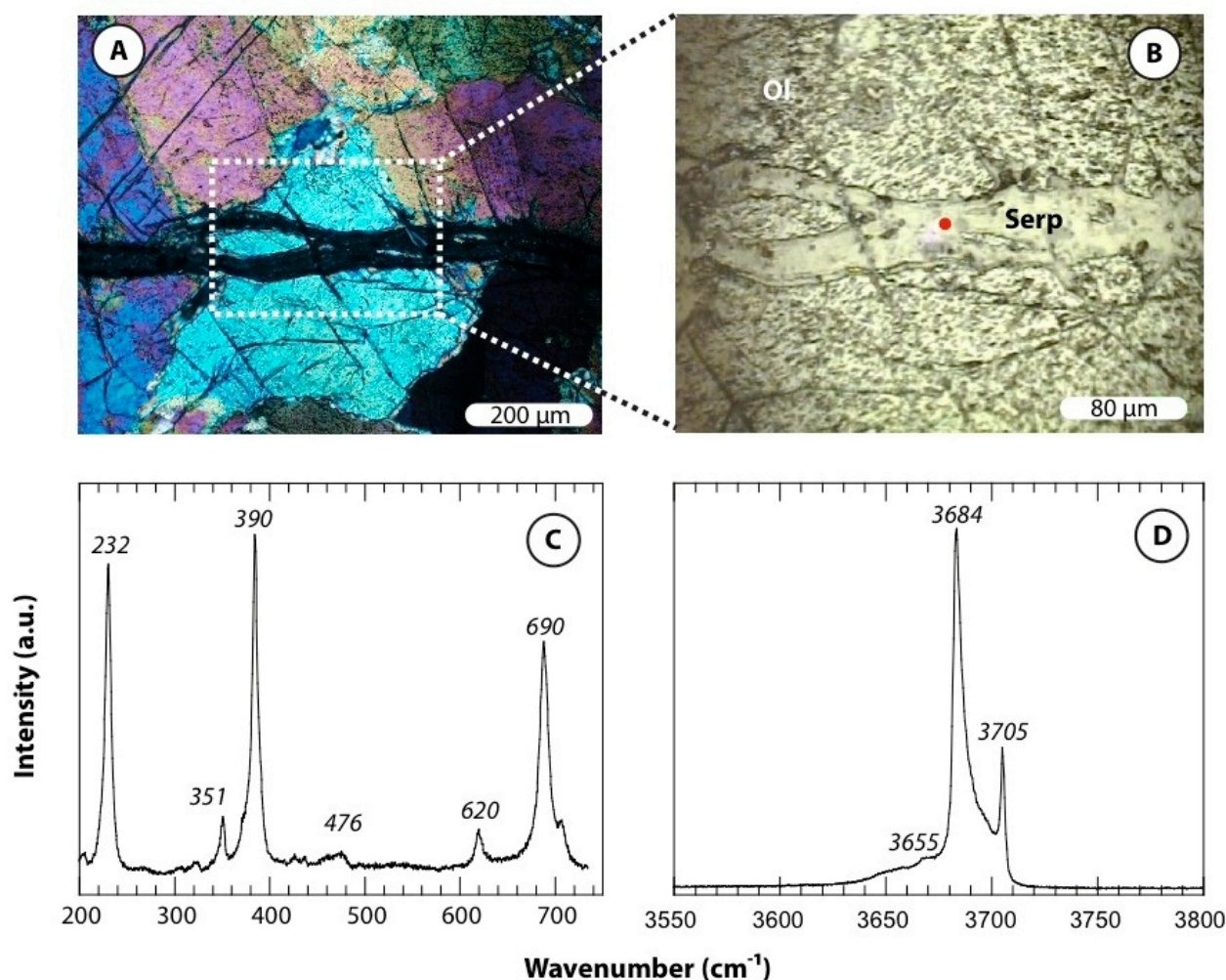


Figure VI.3: Analyse Raman d'une harzburgite très faiblement serpentinisée du secteur de Poro. **(A):** Microphotographie en LPA de la veine de serpentine analysée. **(B):** Microphotographie Raman de la veine de serpentine (Ol: olivine; Serp: serpentine). Le point rouge marque la zone d'analyse. **(C)** et **(D):** Spectres Raman obtenus pour les basses fréquences (C) et pour les hautes fréquences (D). Par comparaison aux spectres de références (Lemaire, 2000; Auzende *et al.*, 2004), la serpentine est clairement identifiée comme étant de la lizardite.

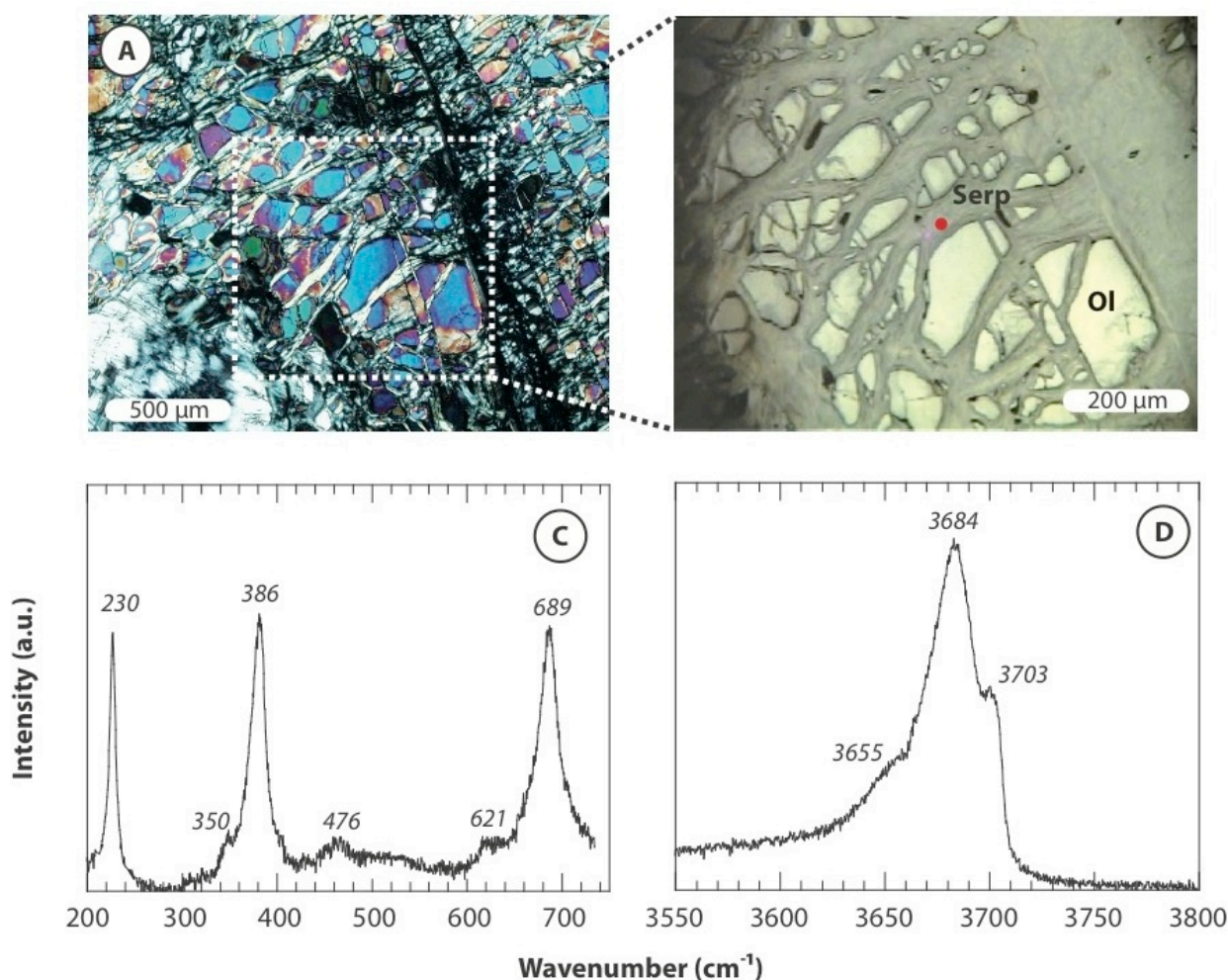


Figure VI.4: Analyse Raman d'une lherzolite modérément serpentinisée du massif de Poum. **(A):** Microphotographie en LPA de la lherzolite serpentinisée analysée. **(B):** Microphotographie Raman de la serpentine analysée (Ol: olivine; Serp: serpentine). Le point rouge marque la zone d'analyse. **(C)** et **(D):** Spectres Raman obtenus pour les basses fréquences (C) et pour les hautes fréquences (D). Par comparaison aux spectres de références, la serpentine est également identifiée comme de la lizardite.

Les résultats obtenus montrent que la serpentine composant la partie supérieure des massifs est exclusivement de la lizardite, reconnaissable notamment sur les hautes fréquences par les deux raies caractéristiques à 3684 cm^{-1} et 3704 cm^{-1} , correspondant aux liaisons OH. Comme le montrent les figures, cette observation se vérifie quelque soit la nature du protolite ou le degré de serpentinitisation. Quelques micro-veinules de chrysotile ont pu être observées recoupant la lizardite, mais celles-ci sont strictement limitées à l'interface avec la semelle serpentineuse.

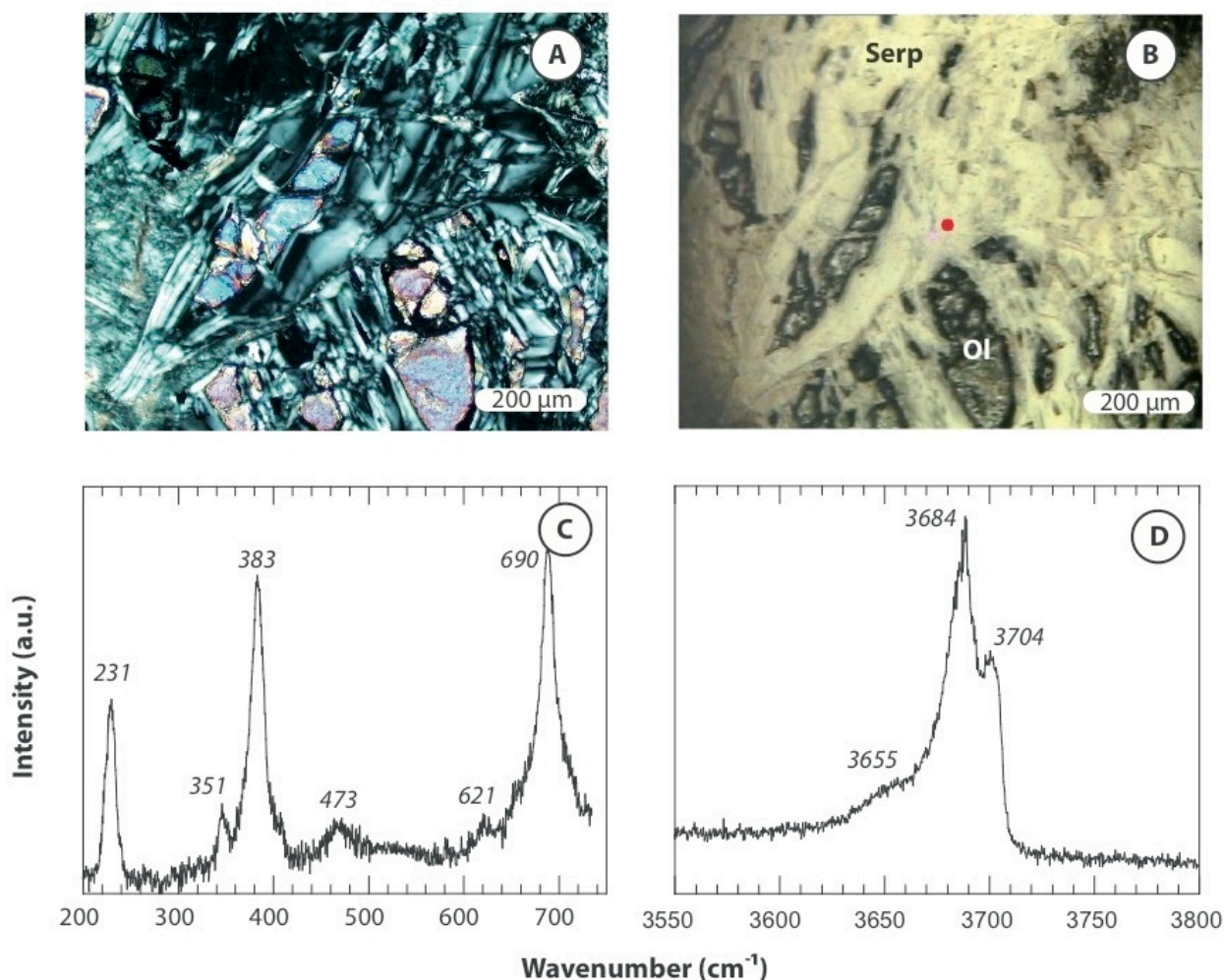


Figure VI.5: Analyse Raman d'une harzburgite fortement serpentinisée du secteur de Poro. **(A):** Microphotographie en LPA de la harzburgite serpentinisée analysée. **(B):** Microphotographie Raman de la serpentine analysée (Ol: olivine; Serp: serpentine). Le point rouge marque la zone d'analyse. **(C)** et **(D):** Spectres Raman obtenus pour les basses fréquences (C) et pour les hautes fréquences (D). Par comparaison aux spectres de références, la serpentine est ici encore identifiée comme de la lizardite.

b) La serpentine dans la semelle serpentineuse.

Comme le suggéraient les observations macroscopiques et microscopiques des échantillons de la semelle serpentineuse, les analyses en spectroscopie Raman montrent la présence de plusieurs polymorphes de serpentine. La première génération de serpentine qui a affecté massivement les roches de la semelle est, comme pour la partie supérieure de l'ophiolite, exclusivement de la lizardite (fig. VI.6, VI.7 et VI.8). En revanche, la deuxième génération de serpentine, formant des veines millimétriques à pluridécimétriques et recoupant la matrice, est caractérisée par une forme de spectre Raman différente de celle de la lizardite.

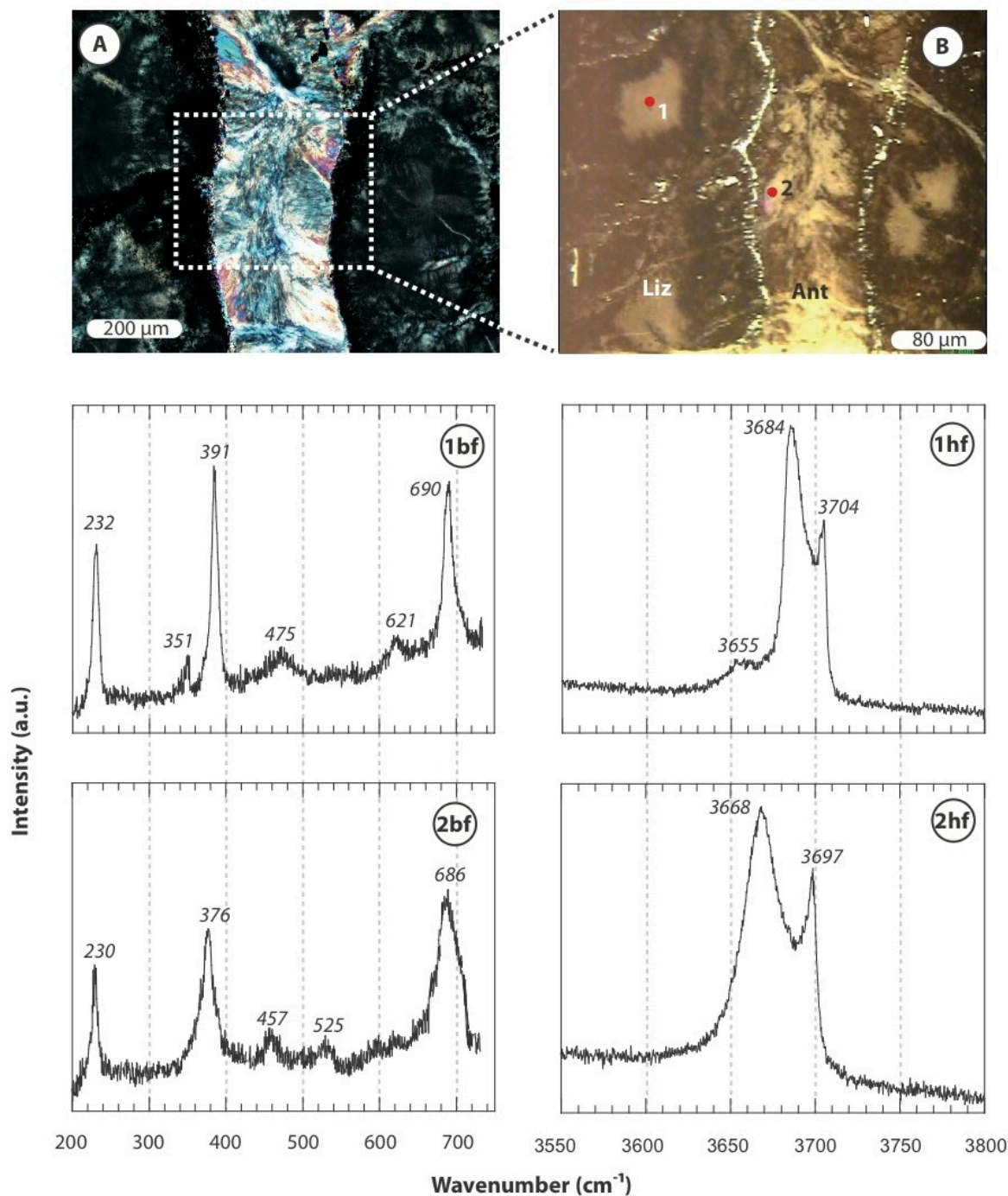


Figure VI.6: Analyse Raman de serpentinite (échantillon: Ti 47; protolite: Iherzolite; séquence de serpentinite basale du Massif de Tiébaghi). **(A):** Microphotographie en LPA de la zone analysée. **(B):** Microphotographie Raman des différents polymorphes de serpentine (Liz: Lizardite; Ant: Antigorite). Les points rouges marquent les zones d'analyses. **(1-2):** Spectres Raman obtenus sur les basses fréquences (bf) et sur les hautes fréquences (hf) pour la lizardite (1), et l'antigorite (2).

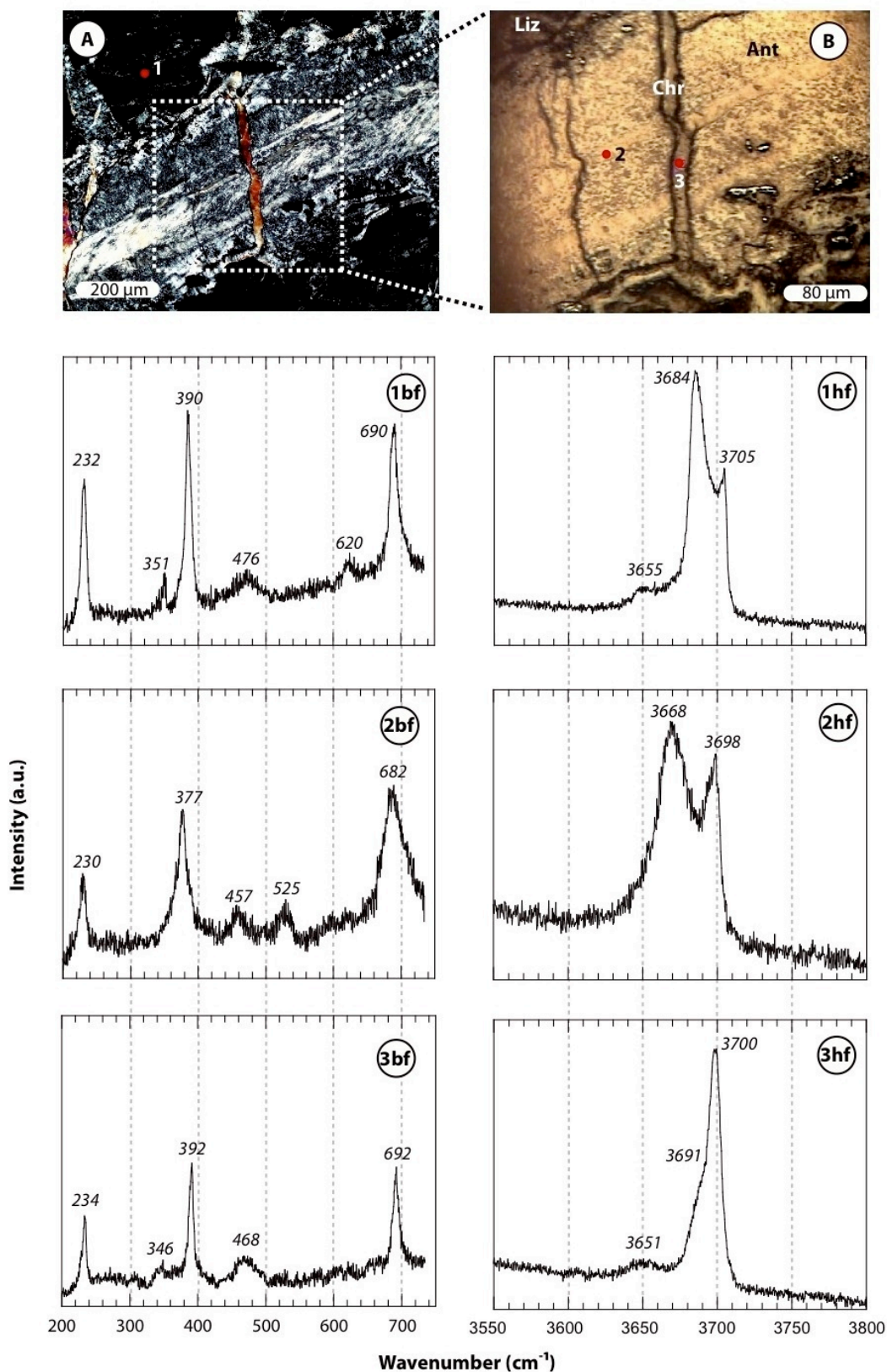


Figure VI.7: Analyse Raman de serpentinite (échantillon: xx3786; protolite: harzburgite; séquence de serpentinite basale du Massif du Koniambo, appelée séquence de Vavouto par Audet, 2008). **(A):** Microphotographie en LPA de la zone analysée. **(B):** Microphotographie Raman des différents polymorphes de serpentine (Liz: Lizardite; Ant: Antigorite; Chr: Chrysotile). Les points rouges marquent les zones d'analyses. **(1-2-3):** Spectres Raman obtenus sur les basses fréquences (bf) et sur les hautes fréquences (hf) pour la lizardite (1), l'antigorite (2) et le chrysotile (3).

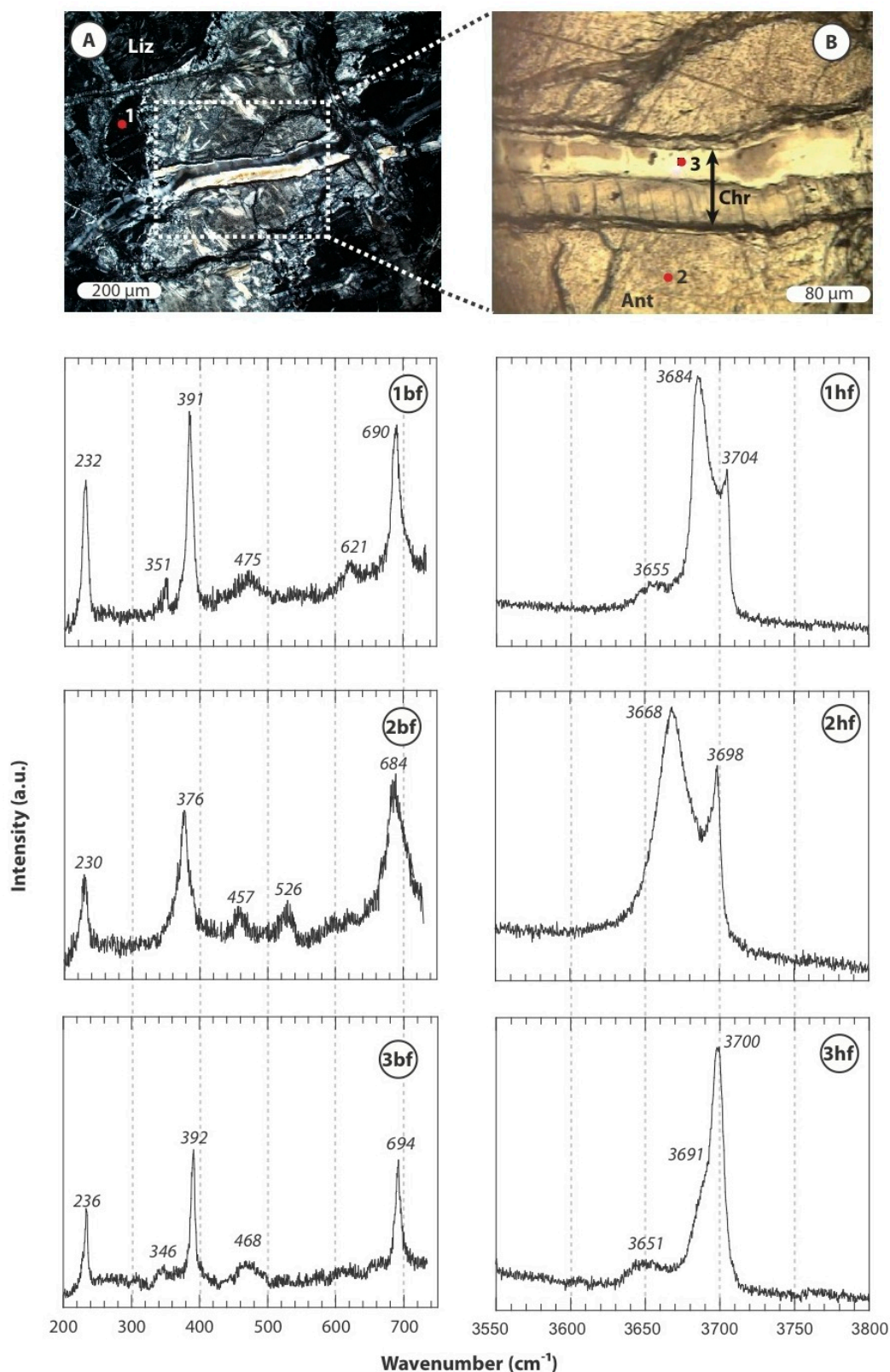


Figure VI.8: Analyse Raman de serpentinite (échantillon: xx3778; protolite: harzburgite; séquence de serpentinite basale du Massif du Koniambo). **(A):** Microphotographie en LPA de la zone analysée. **(B):** Microphotographie Raman des différents polymorphes de serpentine (Liz: Lizardite; Ant: Antigorite; Chr: Chrysotile). Les points rouges marquent les zones d'analyses. **(1-2-3):** Spectres Raman obtenus sur les basses fréquences (bf) et sur les hautes fréquences (hf) pour la lizardite (1), l'antigorite (2) et le chrysotile (3).

Comparativement, les spectres Raman mesurés pour ces veines montrent des raies décalées vers des fréquences légèrement plus basses. De plus, une raie supplémentaire est visible dans les basses fréquences, centrée sur 525 cm^{-1} (fig. VI.6, VI.7 et VI.8). Les spectres Raman sur les hautes fréquences sont composés de deux raies majeures centrées à 3668 et 3698 cm^{-1} et précédemment décrites par Lemaire (2000) et Auzende (2003) comme caractéristiques de l'antigorite.

Enfin, les analyses Raman effectuées sur le polymorphe de serpentine le plus tardif et présentant un habitus fibreux sont typiques du chrysotile, montrant pour les liaisons OH un premier pic à $\sim 3651\text{ cm}^{-1}$, suivi d'un second de grande intensité, coudé à 3691 cm^{-1} , et centré à 3700 cm^{-1} (fig. VI.7 et VI.8). Néanmoins, il est intéressant de noter que si la variété fibreuse est très majoritairement représentée par le chrysotile, de la serpentine polygonale a également pu être identifiée. Celle-ci est toujours associée au chrysotile et semble même parfois le remplacer totalement (fig. VI.9).

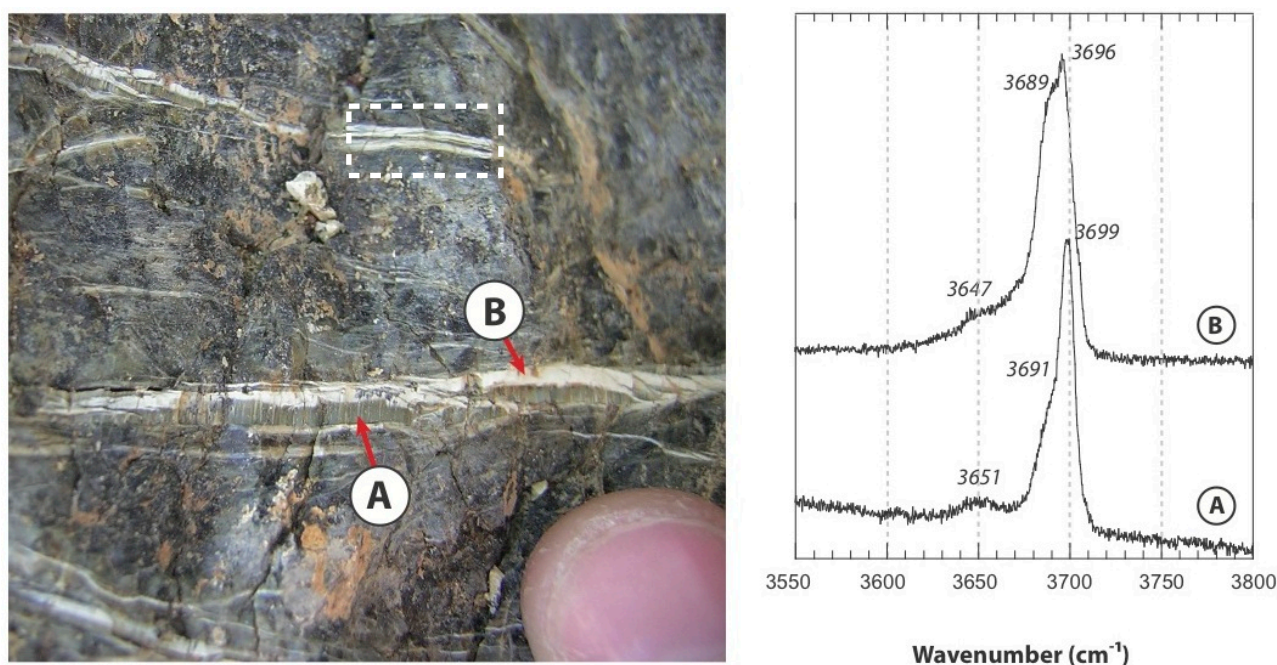


Figure VI.9: Photographie (à gauche) le développement de la serpentine polygonale au dépend du chrysotile et leurs analyses Raman respectives (à droite). (A): veine de chrysotile et analyse Raman correspondante: (B): Veine de serpentine polygonale et analyse Raman correspondante. Le cadre blanc en pointillé montre une zone où la serpentine polygonale a totalement remplacé le chrysotile.

c) La silice.

Pour caractériser l'ensemble des phases minérales en présence, des analyses Raman ont été effectuées sur les veines de silice mises en évidence par les observations microscopiques. Les résultats présentés dans la figure VI.10 montre qu'il s'agit d'un gel siliceux, cristallisant localement de façon colloïdale sous la forme de calcédoine.

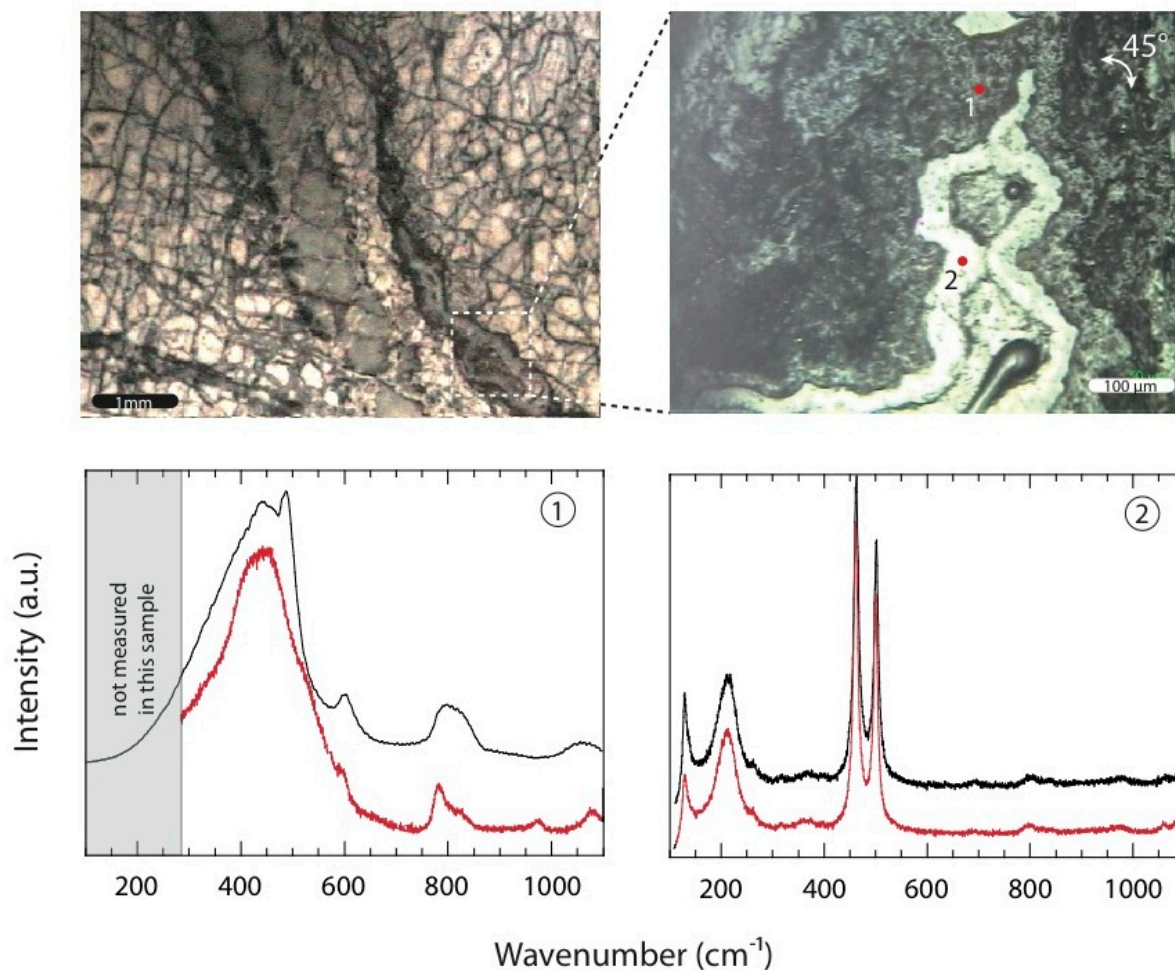


Figure VI.10: Spectres Raman mesurés sur une veine de silice (échantillon xx3786). La photographie en haut à gauche correspond à l'échantillon en vue macroscopique. La zone analysée, localisée par le carré blanc en pointillés, correspond à l'image Raman en haut à droite (pivoté de 45° par rapport à la vue macroscopique). Les spectres rouges correspondent aux points d'analyses localisés sur l'image Raman. Les spectres noirs correspondent aux spectres références provenant de la base de données du LST de l'ENS-Lyon (spectre 1; www.ens-lyon.fr/LST/Raman) et la Société Minéralogique de France (spectre 2; www.obs.univ-bpclermont.fr/sfmc/main/raman.htm). **(1)** Le premier type de spectre est caractéristique d'un verre siliceux non cristallisé. **(2)** Localement, cette silice a cristallisé sous forme de calcédoine.

VI.2-2. La géochimie.

a) Les éléments majeurs et les terres rares.

Ce paragraphe présente de nouvelles analyses d'éléments majeurs et de terres rares effectuées sur des échantillons de la semelle serpentinite des massifs de Kopéto, Koniambo et Tiébaghi. Les résultats sont présentés dans la table VI.3 (la totalité des résultats est disponible en annexe).

Comparativement à la composition des péridotites de la partie supérieure des massifs, les serpentinites de la semelle sont caractérisées par des teneurs élevées en SiO₂ (44.62 wt.% en moyenne contre 39.83 wt.% pour les échantillons de la partie supérieure, Dubacq, 2005). Ces serpentinites sont également plus appauvrie en MgO (34.11 wt.% en moyenne contre 39.15 wt.%). La teneur en FeO reste en revanche globalement constante (~ 7 wt.%). La perte au feu (~13.5 wt.%) témoigne d'une serpentinisation totale de la roche. De plus, le fait que certains échantillons atteignent des pertes au feu parfois supérieures à 15 wt.% suggère que l'altération

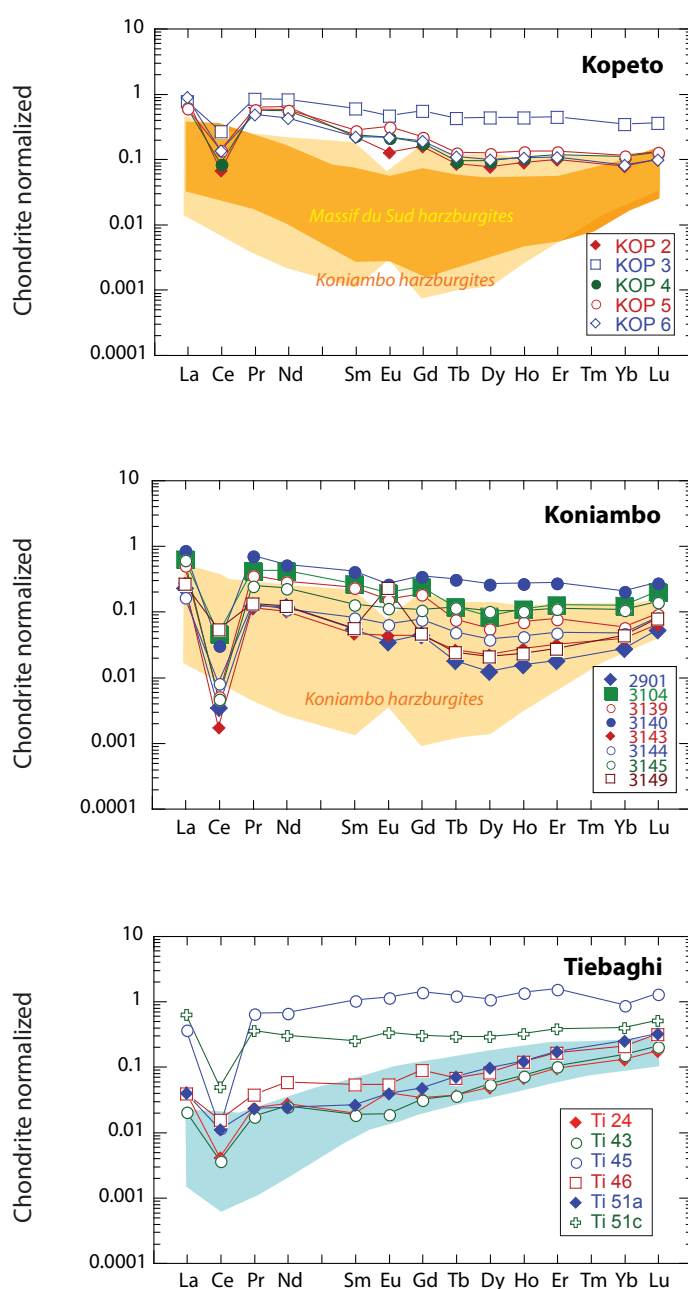
Sample Location Nature	xx2901 Koniambo Hz	xx3140 Koniambo Hz	xx3139 Koniambo Hz	KOP 2 Kopeto Hz	KOP 5 Kopeto Hz	Ti 45 Tiebaghi Lhz	Ti 46 Tiebaghi Lhz
SiO ₂ (wt.%)	41.47	50.26	48.02	46.66	42.03	52.63	49.99
TiO ₂	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.02
Al ₂ O ₃	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	1.04	1.20
FeO _T	7.75	6.37	6.75	5.42	4.82	7.68	7.99
MnO	0.10	0.08	0.07	0.05	0.03	0.08	0.10
MgO	36.43	32.35	33.62	35.60	39.02	22.61	24.80
CaO	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.03	0.01
Na ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.02	< D.L.	< D.L.	< D.L.
K ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.01
P ₂ O ₅	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
LOI	13.33	11.41	12.47	12.49	14.36	13.43	12.78
SUM	99.08	100.47	100.93	100.24	100.26	97.53	96.89
La (ppm)	0.0524	0.1975	0.1160	0.1987	0.1398	0.0847	0.0091
Ce	0.0020	0.0184	0.0031	0.0400	0.0827	0.0069	0.0091
Pr	0.0107	0.0623	0.0315	0.0544	0.0518	0.0568	0.0033
Nd	0.0533	0.2300	0.1278	0.2825	0.2560	0.2976	0.0257
Sm	0.0079	0.0598	0.0334	0.0318	0.0404	0.1505	0.0077
Eu	0.0019	0.0146	0.0085	0.0070	0.0172	0.0631	0.0029
Gd	0.0085	0.0667	0.0359	0.0301	0.0425	0.2714	0.0172
Tb	0.0006	0.0112	0.0027	0.0030	0.0046	0.0441	0.0024
Dy	0.0029	0.0631	0.0134	0.0181	0.0294	0.2590	0.0193
Ho	0.0009	0.0146	0.0039	0.0048	0.0072	0.0751	0.0065
Er	0.0028	0.0429	0.0122	0.0153	0.0207	0.2426	0.0257
Yb	0.0044	0.0326	0.0094	0.0125	0.0182	0.1390	0.0325
Lu	0.0013	0.0066	0.0022	0.0024	0.0031	0.0311	0.0075

Table VI.3: Concentrations en éléments majeurs et en terres rares présentées pour une sélection d'échantillons. Le protocole de mesure des éléments majeurs et des terres rares sont issus respectivement de Chauvel *et al.* (2010) et Ulrich *et al.* (soumis). Les analyses de la totalité des échantillons sont disponibles en annexes.

des roches n'est pas uniquement liée à la serpentinitisation. Les concentrations pour le reste des éléments majeurs sont généralement inférieures à la limite de détection, à l'exception d'une petite quantité d'aluminium (~ 1.5 wt.%) mesurée dans les lherzolites.

Les premières analyses de terres rares ont été effectuées par C. Picard sur les serpentinites de la semelle du massif du Koniambo et interprétées par Dubacq (2005) et Audet (2008). Comme pour les éléments majeurs, les compositions en terres rares des serpentinites diffèrent de celles des péridotites de la partie supérieure, notamment par l'apparition d'une forte anomalie négative en cérium.

Les nouvelles mesures de terres rares effectuées dans ce travail sur les serpentinites composant la semelle des massifs de Kopéto, Koniambo et Tiébaghi sont présentées



normalisées aux chondrites (Anders et Grevesse, 1989) dans la figure VI.11. Comparées aux péridotites de la partie supérieure des massifs, les serpentinites de la semelle se caractérisent tout d'abord par un enrichissement global de la teneur en terres rares, et plus particulièrement en terres rares légères (du lanthane au samarium). Cet enrichissement est notamment clairement mis en évidence pour les serpentinites issues de lherzolites, où les concentrations en terres rares légères sont les plus faibles. Outre cet enrichissement en terres rares, les serpentinites de la semelle ophiolitique montrent une forte anomalie négative en cérium, caractérisée par un rapport $(Ce/Ce^*)_N \ll 1$ ($Ce^* = (La + Pr)/2$). Cette

Figure VI.11: Spectres de terres rares normalisées aux chondrites (Anders et Grevesse, 1989) des échantillons prélevés dans la semelle serpentineuse des massifs du Kopéto, du Koniambo et de Tiébaghi. Les champs des péridotites de la partie supérieure des massifs sont montrés pour comparaison (Ulrich *et al.*, 2010).

observation est à la fois valable pour les serpentinites issues de harzburgites (massifs du Kopéto et du Koniambo) que pour celles issues de lherzolites (massif de Tiébaghi). Ces résultats montrent que ces concentrations particulières déjà décrites par Dubacq (2005) et Audet (2008) sur le massif du Koniambo ne correspondent pas à un cas isolé mais à un comportement général des terres rares sur l'ensemble de la semelle, indépendamment de la nature du protolite.

b) Les isotopes stables.

Les mesures en isotopes stables (oxygène et hydrogène) obtenues sur les serpentines et sur roche totale sont présentées dans cette partie. Ces analyses ont été réalisées afin de contraindre l'origine des fluides responsables de la serpentinitisation. Cependant, les résultats ayant été obtenus tardivement durant la thèse, ils n'ont malheureusement pas pu être exploités de façon approfondie et feront l'objet d'une étude complémentaire dans le cadre des publications à venir pour ce travail.

La figure VI.12 montre les résultats en isotopie de l'oxygène et de l'hydrogène obtenus sur roche totale et sur les différentes variétés de serpentines identifiées en Raman (table VI.4). La gamme des compositions isotopiques de l'oxygène est donnée pour comparaison.

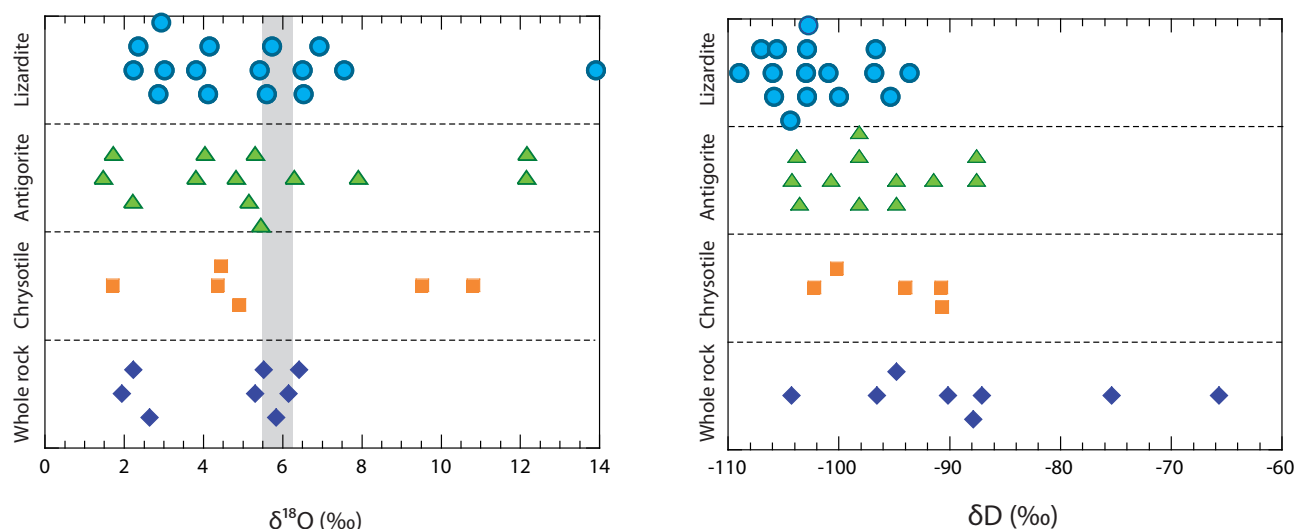


Fig. VI.12: Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène mesurés sur roche totale et les différents polymorphes de serpentinites. Les différentes phases de serpentinite ont été sélectionnées sur les échantillons par microforage, afin d'obtenir les fractions les plus pures possibles. La zone en gris représente le champ des compositions isotopiques des péridotites mantelliques (*e.g.* Früh-Green *et al.*, 2001).

L'ensemble des serpentinites analysées montrent des compositions isotopiques en oxygène très hétérogènes, variant de compositions enrichies en ^{18}O à des compositions appauvries en ^{18}O , comparées aux valeurs mantelliques. La lizardite montre une gamme de variation du $\delta^{18}\text{O}$ allant de 2.2 ‰ à 7.6 ‰. Seul un échantillon présente un fort enrichissement

Sample	Location	Protolith	Type	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$
Por12-1	Massif du sud	Du	liz	2.2	-106
Por12-2	Massif du sud	Du	liz	4.2	-106
Por12-3	Massif du sud	Du	liz	2.9	-106
Por6	Massif du sud	HZ	WR	5.3	-66
Por11	Massif du sud	HZ	WR	5.5	-75
Por12	Massif du sud	Du	WR	2.2	-95
Kop6-1	Kopéto	HZ	liz	4.1	-107
Kop6-2	Kopéto	HZ	ant	6.3	-98
Kop6-3	Kopéto	HZ	ant	3.8	-98
Kop6-4	Kopéto	HZ	ant	5.3	-98
xx3758	Koniambo	HZ	ant	4.0	-104
xx3773	Koniambo	HZ	ant	1.7	-91
xx3778	Koniambo	HZ	ant	5.1	-
Ko-05-1	Koniambo	HZ	chrys	4.4	-100
Ko-05-2	Koniambo	HZ	chrys	4.3	-102
Ti 24-1	Tiébaghi	Lhz	liz	2.9	-103
Ti 47-2	Tiébaghi	Lhz	liz	5.7	-97
Ti 48.06-1	Tiébaghi	Lhz	liz	5.4	-97
Ti 48.06-2	Tiébaghi	Lhz	liz	5.6	-103
Ti 5-1	Tiébaghi	HZ	liz	2.4	-95
Ti 51c-1	Tiébaghi	Lhz	liz	3.0	-104
Ti 47-3	Tiébaghi	Lhz	ant	1.9	-88
Ti 47-3 dup	Tiébaghi	Lhz	ant	2.1	-88
Ti 52E	Tiébaghi	Lhz	ant	4.9	-95
Ti 52E dup	Tiébaghi	Lhz	ant	5.3	-95
Ti 5-3	Tiébaghi	HZ	chrys	1.7	-
Ti 51a-1	Tiébaghi	Lhz	chrys	9.5	-91
Ti 51a-2	Tiébaghi	Lhz	chrys	10.8	-91
Ti 54b	Tiébaghi	Lhz	chrys	4.9	-94
Ti 51c	Tiébaghi	Lhz	WR	2.6	-88
Ti 24	Tiébaghi	Lhz	WR	1.9	-90
Ti 47	Tiébaghi	Lhz	WR	5.8	-87
Ti 48.06	Tiébaghi	Lhz	WR	6.4	-97
Poum 17-1	Poum	Lhz	liz	3.8	-103
Poum 17-1 dup	Poum	Lhz	liz	6.9	-103
Poum 18-1	Poum	Lhz	liz	6.5	-101
Poum 4-5	Poum	HZ	liz	7.6	-100
Poum 4-6	Poum	HZ	liz	13.9	-94
Poum 4-1	Poum	HZ	ant	7.9	-101
Poum 4-2	Poum	HZ	ant	12.2	-104
Poum 4-3	Poum	HZ	ant	12.1	-104
UWG-2 gnt (n= 16; valeur théorique: 5.8 ‰)				5.78 ± 0.25	-
G1 Biotite (n=16; valeur théorique: -66 ‰)				-	-67 ± 2

Table VI.4: Concentrations en isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène mesurées sur roche totale (WR) et sur les serpentines séparées (liz: lizardite; ant: antigorite; chr: chrysotile) dans différents protolites (HZ: harzburgite; Lhz: lherzolite; Du: dunite).

en ^{18}O , atteignant une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ à 13.9 ‰. Les échantillons d'antigorite ont également des compositions très hétérogènes. Celles-ci sont relativement similaires aux compositions en $\delta^{18}\text{O}$ de la lizardite, variant de 1.9 ‰ à 12.2 ‰. En revanche, le chrysotile est caractérisé par de faibles teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ (1.7 ‰ à 4.4 ‰), à l'exception de deux veines analysées au sein du même échantillon et montrant des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ élevées (9.5 ‰ et 10.8 ‰; échantillon Ti-51a). Les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ en roche totale sont relativement cohérentes avec la composition en oxygène des péridotites mantelliques, à l'exception des échantillons Ti 51c, Por 12 et Ti 24 qui présentent des compositions extrêmement appauvries (~ 2 ‰).

Les compositions déterminées pour les isotopes de l'hydrogène dans les serpentines apparaissent moins hétérogènes que pour l'oxygène. La composition en $\delta^{18}\text{O}$ dans la lizardite varie de -107 ‰ à -95 ‰. Les deux autres polymorphes montrent approximativement les mêmes gammes de variations, allant de -104 ‰ à -88 ‰ et de -102 ‰ à -91 ‰ respectivement pour l'antigorite et le chrysotile. Les analyses en roche totale sont également cohérentes avec ces gammes de variations (de -104‰ à -87 ‰), à l'exception de deux échantillons faiblement serpentinisés de la partie supérieure de l'ophiolite, Por 6 et Por 11, montrant des δD respectivement de -66 ‰ et -75‰.

VI.2-3. La cartographie par microfluorescence X.

Cinq échantillons (xx3758, xx3778, xx3780 et xx3786 pour le massif de Koniambo; Ti 24 pour le massif de Tiébaghi) ont été analysés dans le cadre de cette étude. Tous ont été prélevés dans la semelle serpentineuse et contiennent différentes variétés de serpentines (au moins deux) ainsi que des veines de silice et/ou de la magnésite. Ceux-ci sont donc représentatifs des différentes faciès décrits dans cette séquence (*cf.* chapitre II). Dans un souci de lisibilité, seule une partie des cartographies est montrée dans ce paragraphe. La totalité des résultats classés par échantillons est présentée en annexe.

a) Cartes de quantification.

L'observation générale des résultats obtenus en quantification montre, à l'exception de l'échantillon xx3780, une certaine homogénéité des concentrations chimiques de la matrice serpentineuse. En effet, celle-ci est majoritairement constituée d'un assemblage $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ($\pm \text{FeO}$) dont les concentrations ne varient quasiment pas entre les échantillons. La présence d'autres phases minérales est également mise en évidence par leur composition chimique qui

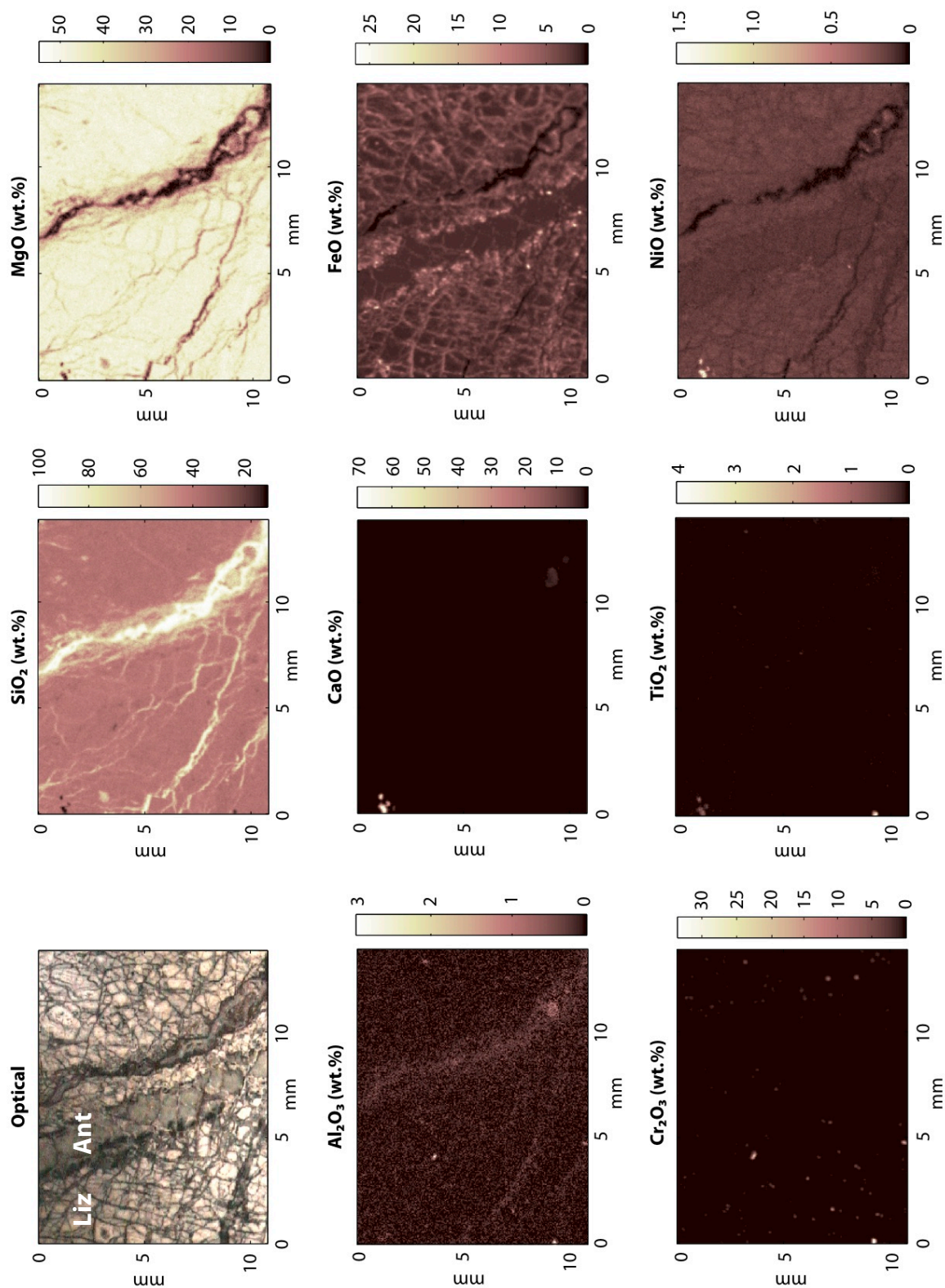


Figure VI.13: Cartographie chimique obtenue sur l'échantillon xx3786 (harzburgite). La matrice à dominance lizardite est recoupée par une veine d'antigorite de composition chimique identique, ainsi que par une circulation siliceuse (cf. fig. xx3786 phase). Une légère accumulation d'aluminium est associée à cette circulation de silice

diffère nettement de celle de la serpentine.

La serpentine: Concernant les serpentines, les cartes de quantifications montrent des compositions chimiques globalement cohérentes à la fois avec les résultats mesurés à l'ICP-OES (table VI.1; $\text{SiO}_2 = \sim 40 \text{ wt.}\%$; $\text{MgO} = \sim 45 \text{ wt.}\%$; $\text{FeO} = \sim 1.5 \text{ wt.}\%$), mais également avec les mesures microsondes sur ces échantillons par Dubacq (2005) et Audet (2008). De plus, les différents polymorphes de serpentines montrent des compositions identiques, confirmant qu'il est très difficile de différencier les variétés de serpentines uniquement par la composition chimique (fig. VI.13). Néanmoins, dans ces échantillons, il est parfois possible de les distinguer grâce à de petites variations de la concentration en nickel ($\sim 0.4 \text{ wt.}\%$ dans la lizardite; $< 0.2 \text{ wt.}\%$ dans l'antigorite, 0 wt.% dans le chrysotile, fig. VI.14).

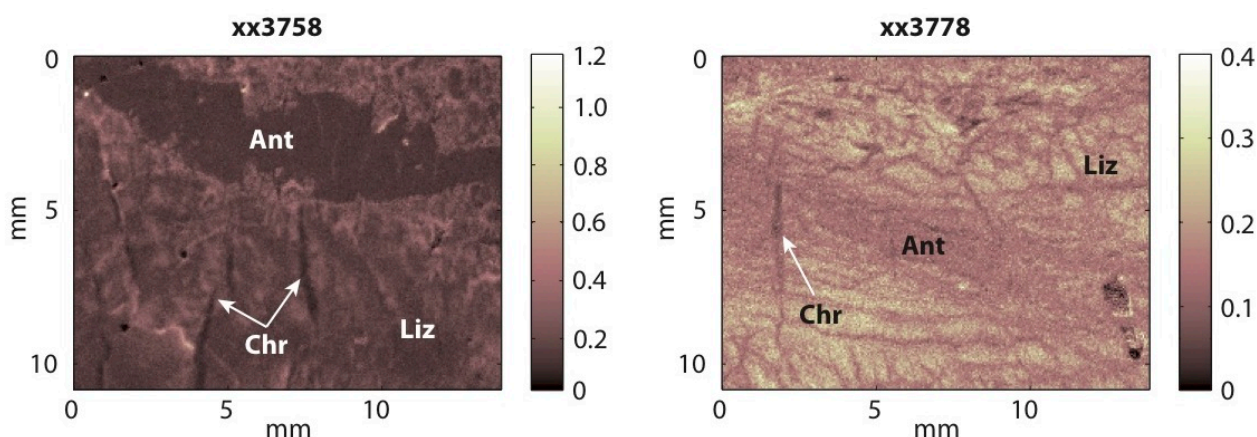


Figure VI.14: Concentration en nickel (NiO) mesurée sur les échantillons xx3758 et xx3778 (harzburgites). Les résultats obtenus montrent de petites variations de la concentration en nickel dans les différents polymorphes de serpentines. Celui-ci est concentré dans la lizardite, plus faiblement mesuré dans l'antigorite et totalement absent du chrysotile.

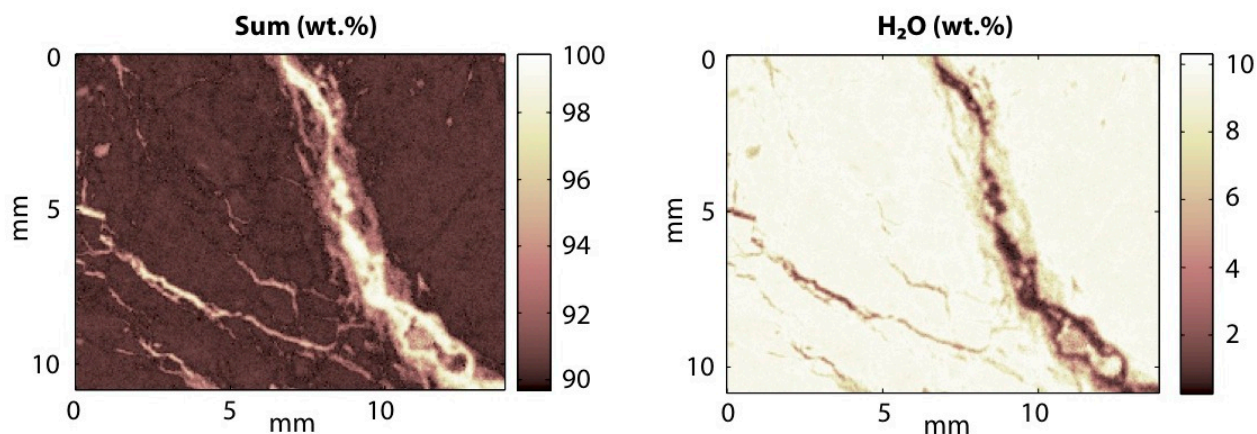


Figure VI.15: Cartographie de la somme des concentrations mesurées pour l'échantillon xx3786 (la concentration pour chaque élément est donnée dans la figure VI.13), et cartographie du pourcentage d' H_2O déduit de la quantification. Dans cet échantillon, la serpentine contient un peu plus de 10 wt.% d' H_2O . Ces cartographies montrent également la présence de deux autres phases: une première, sous forme de veines, non hydratée, et une seconde, en bordure de ces veines, contenant entre 5 et 6 wt.% d' H_2O

L'aluminium, le calcium, le chrome et le titane ne sont pas intégrés dans la serpentine, mais pourront être abondants dans d'autres phases minérales. La somme des concentrations mesurées pour la serpentine donne des résultats bouclant à ~ 88 wt.% pour l'ensemble des échantillons, donnant par soustraction une composition en H_2O à hauteur de ~ 12 wt. % (fig. VI.15), concentration cohérente avec la teneur théorique en eau d'une serpentine.

Les autres phases minérales: Les quantifications en SiO_2 réalisées sur les échantillons xx3786 (fig. VI.16) et xx3778 mettent en évidence la présence de veines siliceuses. Celles-ci correspondent aux veines de silice décrites précédemment (*cf.* paragraphe VI.2-1c de ce chapitre), identifiées en spectroscopie Raman comme une phase amorphe, cristallisant localement de façon colloïdale sous la forme de calcédoine (fig. VI.10).

La cristallisation de carbonate de magnésium (magnésite, $MgCO_3$) est également mise en évidence par les cartes de quantification (fig. VI.17). La magnésite se compose théoriquement de magnésium (<50 wt.%) et de CO_2 (>50 wt.%). Les concentrations mesurées

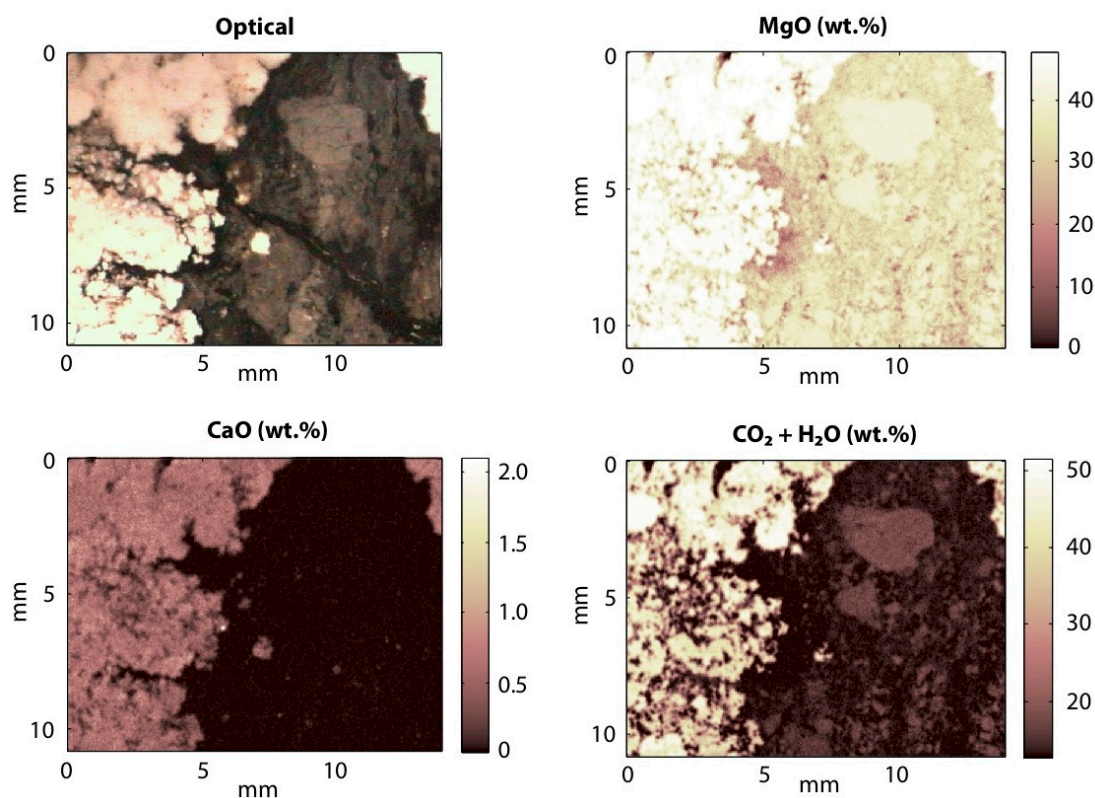


Figure VI.17: Cartes de quantification pour MgO, CaO et les phases fluides (CO_2+H_2O) réalisées sur l'échantillon xx3780 (harzburgite), mettant en évidence la composition chimique de magnésite (minéral en chou-fleur localisé sur la partie gauche des cartes).

et présentées dans la figure VI.17 sont cohérentes avec ces valeurs. Du calcium peut également être présent en petite quantité (~1 wt.%).

La magnétite est clairement mise en évidence par les cartes de la composition en fer. La cristallisation de celle-ci s'effectue sous deux aspects: (1) sous la forme d'un réseau de petites veines associées à l'antigorite, phénomène déjà décrit à plus grande échelle lors de l'étude macroscopique (*cf.* chapitre V; fig. VI.18-xx3778), et (2) sous sa forme plus classique en bordure de grains (fig. VI.18-xx3786).

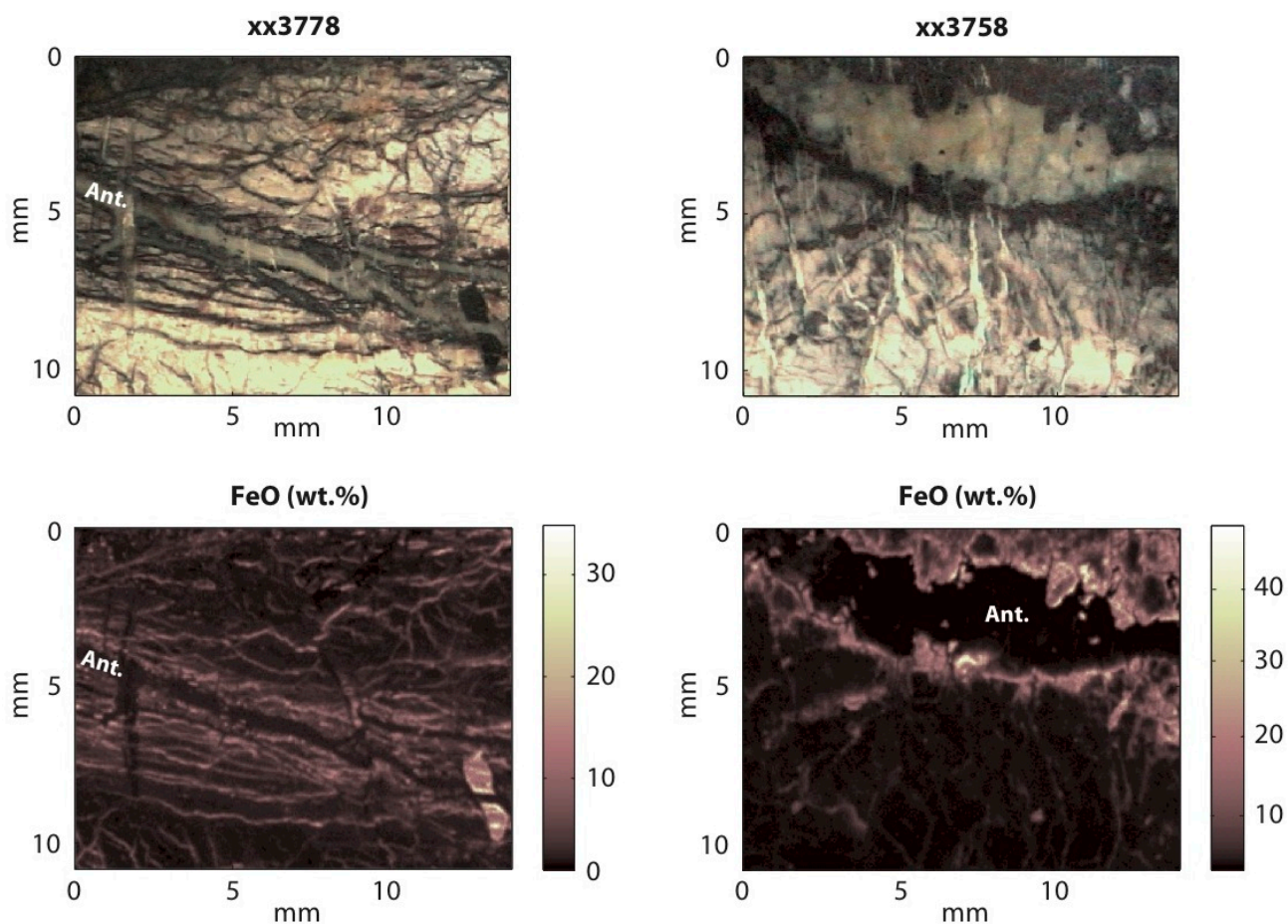


Figure VI.18: Cartes de quantifications du fer dans les échantillons xx3778 et xx3758. Ces cartes mettent en évidence la cristallisation de magnétite sous 2 formes: en réseau de veines associées à l'antigorite, et sous sa forme plus classique en bordures de grains (matrice de l'échantillon xx3758). Ant: Antigorite.

Les cartes du chrome et de l'aluminium sont généralement corrélées, mettant en évidence la présence de chromite, la plus part de temps inframillimétriques, et dans lesquels peuvent également se concentrer de petites quantités de titane et de calcium (fig. VI.13).

Enfin, la présence d'une dernière phase minérale, qui n'avait pas été mise en évidence par l'observation microscopique des échantillons a été révélée grâce aux cartes de concentration chimique de la silice, du magnésium et de l'eau. Cristallisant en bordure des veines de silice amorphe, ce minéral est composé majoritairement de SiO_2 et de MgO

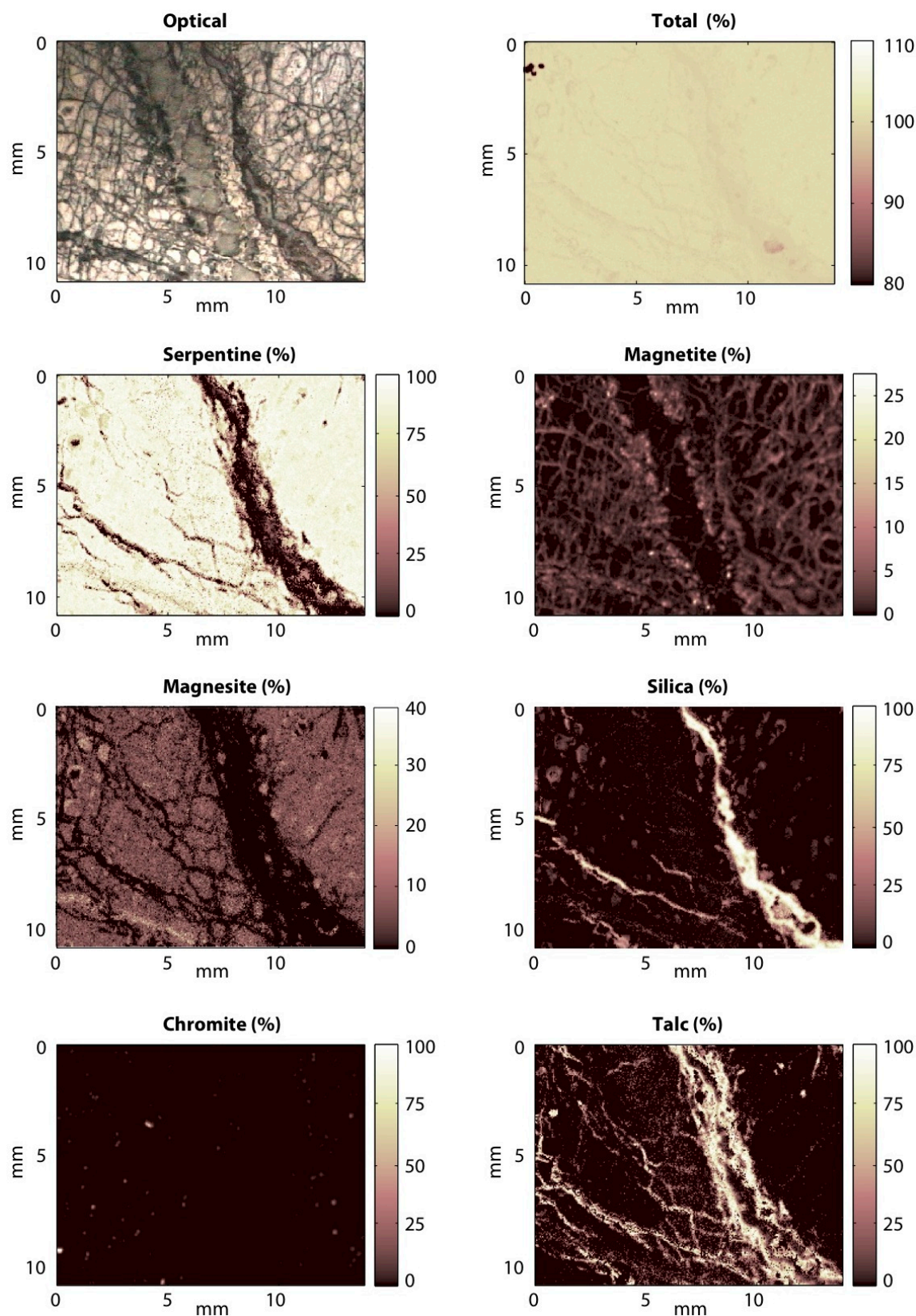


Figure VI.19: Cartes de phases calculées à partir des cartes de concentration chimiques mesurées en microfluorescence X sur l'échantillon xx3786 (fig. VI.13). La carte "Total" correspond à la somme des pourcentages calculés pour chaque phase et est utilisée pour estimer la cohérence du calcul (elle doit être homogène et boucler à 100%). Celle-ci démontre que l'échantillon est exclusivement composé des six phases minérales considérées (la serpentine, la magnétite, la magnésite, la silice, la chromite et le talc).

respectivement à hauteur de ~ 65 wt.% et de ~ 30 wt.% (fig. VI.13). Celui-ci est également moins hydraté que la serpentine environnante ($\text{H}_2\text{O} = \sim 5$ wt. %; fig. VI.15). Cette composition est très proche de la composition stœchiométrique du talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). L'association de ce minéral à la silice est un argument supplémentaire à l'hypothèse du talc, si l'on se réfère aux nombreuses études mettant en évidence l'association silice/talc au sein des serpentinites (*e.g.* Griffis, 1972; O'Hanley, 1996; Ghoneim *et al.*, 2003; Cipolli *et al.*, 2004; Hansen *et al.*, 2005; Moore et Rymer, 2007; Teir *et al.*, 2007).

b) Cartes de phases.

D'après l'étude des cartes de concentrations chimiques présentée dans le paragraphe précédent, cinq phases minérales, en plus de la serpentine, ont pu être identifiées: la magnétite, la magnésite, la silice, le talc et la chromite. Six cartes de phases ont donc été calculées à partir des quantifications mesurées précédemment et en utilisant les vecteurs phases définis dans la table VI.2 (fig. VI.19). La carte du total des pourcentages de phases a également été calculée et utilisée comme critère de qualité pour contraindre les résultats. Celles-ci apparaissent homogène et bouclent à 100 %, ce qui suggère que les échantillons sont bien exclusivement composés des six phases précédemment mises en évidence (fig. VI.19).

Les cartes de phases montrent que la serpentine est bien évidemment le minéral dominant dans ces échantillons. Néanmoins, d'après les résultats obtenus, celle-ci n'est présente qu'à très peu d'endroit sous forme de phase pure (fig. VI.19). En effet, que ce soit dans la matrice (lizardite) ou dans les veines (antigorite et chrysotile), le pourcentage de la phase serpentine représente ~ 90 %, la magnésite lui étant systématiquement associée à hauteur de 5 à

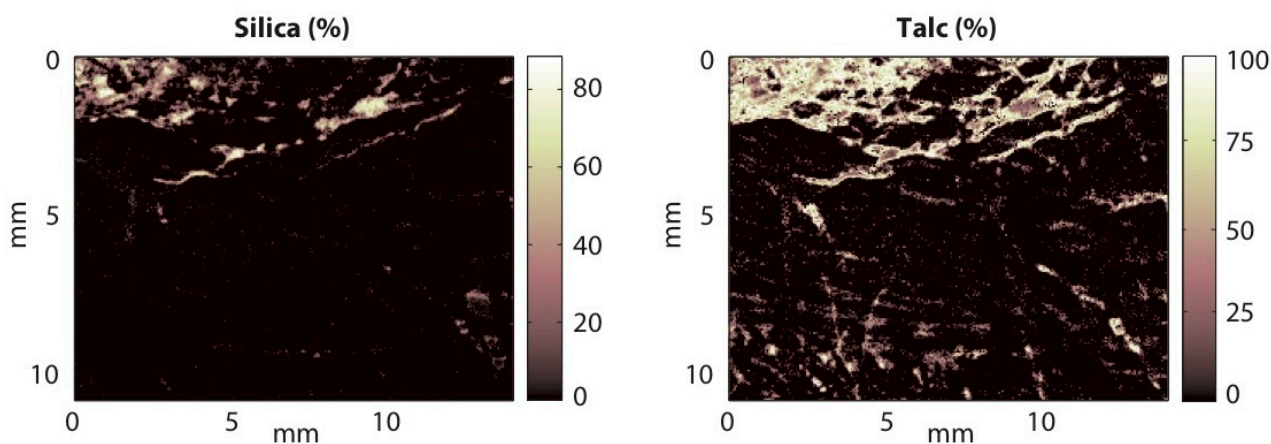


Figure VI.20: Cartes de la silice et du talc calculées pour l'échantillon xx3778 (image optique est visible sur la figure VI.19).

10 %. Ces cartes de phases illustrent également parfaitement l'association silice-talc dans les échantillons xx3786 (fig. VI.19) et xx3778 (fig. VI.20). Le talc est également omniprésent dans la matrice de l'échantillon xx3780, qu'il compose en formant un mélange intime avec la serpentine (fig. VI.21). Ces observations semblent indiquer que la formation du talc s'effectue au détriment de la serpentine.

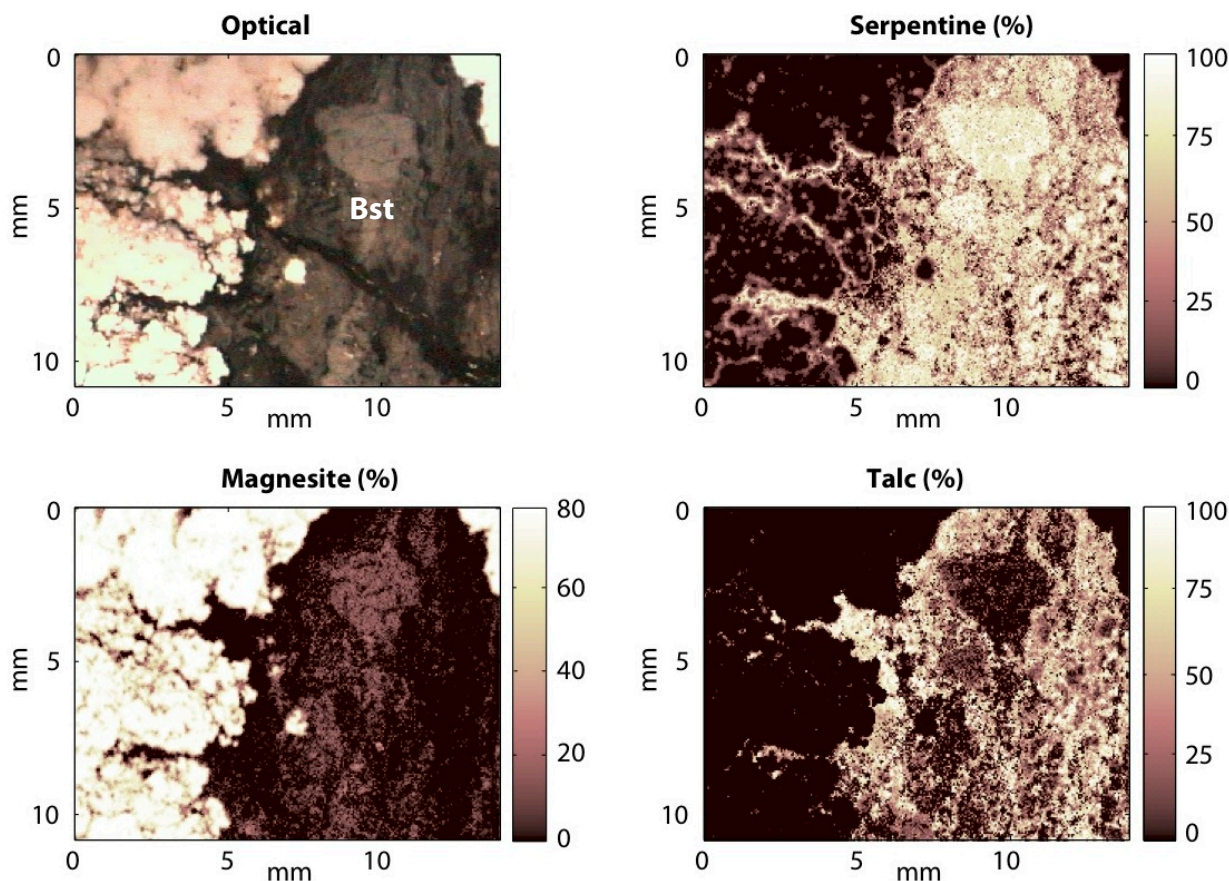


Figure VI.21: Cartes de phases calculées pour l'échantillon xx3780, mettant en évidence l'omniprésence du talc associé à la serpentine dans la matrice. La bastite (Bst) apparaît comme majoritairement formée de serpentine (\pm magnésite). La proportion calculée pour la phase magnésite semble indiquer que celle-ci n'est jamais pure (80% max).

c) Les limites de la méthode de cartographie par microfluorescence X.

Si les proportions calculées pour les phases principales (serpentine, silice, talc et magnésite) apparaissent cohérentes compte-tenu des diverses observations faites à la fois macroscopiquement et microscopiquement, les pourcentages calculés pour certaines phases sont plus sujets à caution. En effet, bien qu'elle soit très clairement mise en évidence, la magnétite n'est jamais présente en temps que phase pure (variant de 15 à 50 %). Le même constat peut être fait concernant la chromite. Ces observations sont confirmées dans les cartes

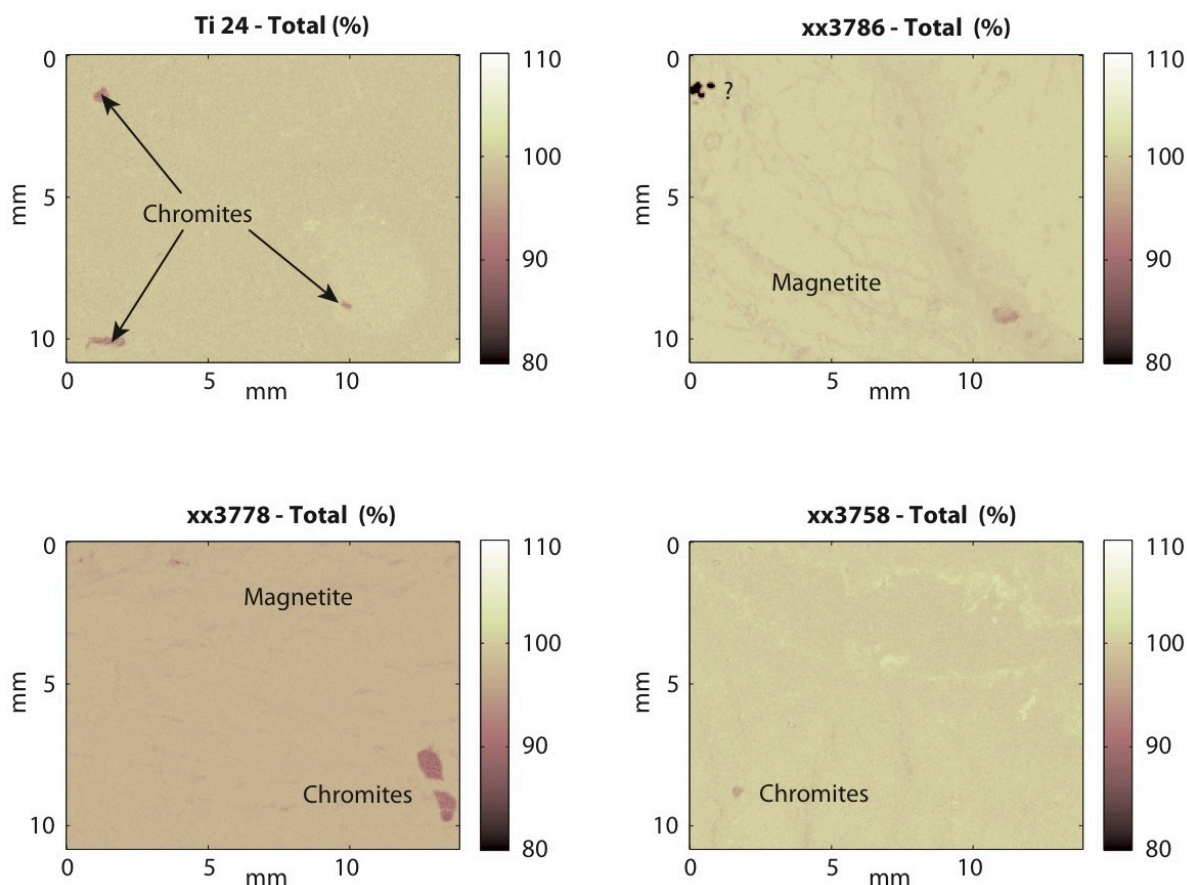


Figure VI.22: Cartes "total des phases" calculées pour les échantillons Ti 24, xx3786, xx3778 et xx358. Ces cartes font ressortir de petites hétérogénéités dues à des phases ne bouclant pas à 100 %. Ces phases sont principalement la magnétite ainsi que la chromite.

"total des phases" qui montrent que les petites hétérogénéités (zone où la somme des phases est inférieure à 100 %) sont généralement associées à la magnétite et/ou la chromite (fig. VI.22).

Deux facteurs peuvent être à l'origine d'une mauvaise estimation de la proportion d'une phase. Le premier va essentiellement dépendre de la machine elle-même, et particulièrement de la taille du faisceau utilisé lors de la quantification chimique. Celui de la machine faisant au minimum 50 μm , les quantifications mesurées correspondent à une moyenne sur 50 μm . Or, la quasi-totalité des magnétites et des chromites ont ici des tailles inférieures à 50 μm , signifiant que les concentrations mesurées pour celles-ci sont en fait moyennées à la serpentine environnante. Ainsi, les faibles teneurs en FeO et Cr_2O_3 mesurées respectivement dans la magnétite et la chromite peuvent s'expliquer par la taille trop importante du faisceau. Les cartes de phases étant directement calculées à partir des quantifications, ces erreurs de mesures vont être directement répercutées sur la proportion des phases.

Une mauvaise estimation de la phase standard utilisée lors du calcul des phases peut également être à l'origine de proportion de phase erronée. Dans le cas de la chromite, la phase standard correspond à une moyenne d'analyses chimiques ponctuelles (*cf.* paragraphe VI.1.2 de

ce chapitre). Or, certaines chromites présentent des compositions significativement différentes de celle de la phase standard, entraînant une mauvaise estimation de la proportion de la phase. De ce fait, si au sein d'un même échantillon, deux minéraux de même nature mais ayant des compositions sensiblement différentes coexistent, les différencier en utilisant la cartographies des phases nécessitera de déterminer une phase standard pour chacun.

Enfin, à l'opposé du cas de figure précédent, cette méthode se basant sur la composition chimique des phases minérales, il ne sera pas possible de distinguer deux polymorphes (cas de la serpentine).

VI.2-4 Résumé des résultats.

Afin de caractériser à la fois minéralogiquement et géochimiquement les serpentinites de la Nouvelle-Calédonie, de nombreux résultats ont été obtenus en utilisant différentes techniques. Ces résultats sont résumés ci-dessous:

Les analyses des serpentinites en spectrométrie Raman montrent qu'un seul polymorphe de serpentine, la lizardite, est présent dans la partie supérieure des massifs ophiolitiques. Ce polymorphe est également présent dans la semelle serpentineuse. Il représente le premier processus de serpentinitisation massive qui a affecté la semelle de l'ophiolite. Cette première génération de serpentine est recoupée dans la semelle serpentineuse par un second type de serpentine, l'antigorite, cristallisant sous forme de veines millimétriques à pluricentimétriques. Enfin, la troisième variété, le chrysotile, cristallise sous la forme de petites veinules millimétriques en "crack-seal" recoupant les deux précédentes générations.

Les analyses géochimiques en roche totale montrent que de nombreux échantillons prélevés à la base de l'ophiolite sont fortement enrichis en silice ($\text{SiO}_2 > 50 \text{ wt.}\%$). Les terres rares montrent un enrichissement global comparé aux concentrations dans les péridotites de l'unité supérieure. Cet enrichissement est particulièrement marqué sur les terres rares légères, à l'exception d'une forte anomalie négative en cérium.

Les isotopes de l'oxygène analysés sur les différents polymorphes de serpentines montrent de grande gamme de variations, allant d'une concentration très appauvrie en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} < 2 \text{ ‰}$) à très enrichie ($\delta^{18}\text{O} > 10 \text{ ‰}$) comparée à la valeur mantellique ($\delta^{18}\text{O} = \sim 5.8 \text{ ‰}$). Les compositions en δD des serpentines présentent une gamme de variation nettement plus restreinte ($-110 < \delta\text{D} < -90$).

En plus de la serpentinitisation intense qui a affecté la séquence serpentineuse basale, les cartographies effectuées en microfluorescence X montrent que la semelle de l'ophiolite est

affectée par la cristallisation de nombreuses phases minérales (principalement silice, magnétite, magnésite et talc) dont l'origine reste à déterminer.

VI.3. Discussion.

L'étude géochimique menée en première partie de cette thèse sur les péridotites de la partie supérieure de l'ophiolite montre que cette dernière est issue d'une succession de processus magmatiques se déroulant tout d'abord à la ride puis dans un environnement supra-subductif (chapitre III; Ulrich *et al.*, 2010). Les différentes études sur la serpentinitisation montrent que ces deux contextes géodynamiques sont des endroits privilégiés pour l'hydratation des péridotites (*cf.* chapitre IV). Cependant, les conditions thermodynamiques sont drastiquement différentes entre un contexte de ride et un environnement supra-subductif et vont, de ce fait, entraîner la cristallisation de différents polymorphes de serpentines. Leur identification amène donc de nouvelles contraintes sur le modèle d'évolution géodynamique de l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie.

Parallèlement à l'étude de la serpentinitisation, les travaux menés sur la semelle serpentineuse de l'ophiolite montrent que celle-ci est composée de serpentinites aux faciès particuliers, caractérisés par de nombreuses minéralisations parfois intimement liées à la serpentine. Les analyses géochimiques effectuées sur les serpentinites de cette unité montrent une composition significativement différente de celles des péridotites de l'unité supérieure. Ces manifestations suggèrent l'action d'un ou plusieurs processus géologique(s), probablement post-serpentinitisation ayant entraîné la transformation chimique et minéralogique des serpentinites à la base de l'ophiolite.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation géochimique et minéralogique des serpentinites de la Nouvelle-Calédonie vont être discutés dans cette partie en suivant l'évolution géodynamique de l'ophiolite, de sa formation à la ride jusqu'à son altération post-obduction.

VI.3-1. La serpentinitisation à la ride.

Les résultats obtenus dans la première partie de cette thèse (chapitre III) montrent que les lherzolites composant les massifs du nord de la Nouvelle-Calédonie témoignent d'une formation de l'ophiolite dans un contexte de ride. Les descriptions de ces lherzolites en microscopies optiques (chapitre X) mettent en évidence une texture maillée typique d'un

environnement abyssal, traduisant une serpentinisation statique due à l'infiltration diffuse de fluides. Les analyses effectuées en spectroscopie Raman sur l'ensemble des massifs comprenant montrent que la première génération de serpentine est la lizardite. Celle-ci représente également le polymorphe le plus rencontré en Nouvelle-Calédonie, sous forme de veines entre les joints de grains et dans les fractures lorsque les minéraux primaires sont conservés, ou composant la matrice lorsque la serpentinisation est totale. Or, les nombreuses études sur serpentinisation en contexte d'accrétion montrent que la lizardite est le polymorphe de serpentine dominant dans cet environnement (*e.g.* Bonatti *et al.*, 1984; Agrinier *et al.*, 1996; Mével et Stamoudi, 1996; Alt et Shanks, 2003; Mével, 2003; Andréani *et al.*, 2007). Ces diverses observations suggèrent donc que la lizardite décrite dans les lherzolites résulte d'une serpentinisation à la ride.

Les analyses d'isotopes stables réalisées dans le but de contraindre l'origine des fluides responsables de la serpentinisation vont dans ce sens. En effet, de nombreuses études utilisent les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène comme traceurs de l'interaction fluide/roche durant la serpentinisation dans les roches ultrabasiques (*e.g.* Wenner et Taylor, 1973; Burkhard et O'Neil, 1988; Agrinier *et al.*, 1995; 1996; Agrinier et Cannat, 1997; Früh-Green *et al.*, 2001; Barnes *et al.*, 2009). Ces études montrent que la composition finale d'une roche en isotopes stables après une interaction avec un fluide dépend fortement de la composition du fluide, de la température durant l'interaction ainsi que du rapport fluide/roche. À partir des études menées sur les serpentinites échantillonnées dans les dorsales ainsi que dans diverses ophiolites, Wenner et Taylor (1973) puis Früh-Green *et al.* (2001) ont défini des zones représentatives d'environnements géodynamiques en fonction des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD mesurées dans les serpentines (fig. VI.22). Placé dans ce diagramme, tous les échantillons de la Nouvelle-Calédonie sans exception tombent dans le champ défini par des serpentines dans les ophiolites, certains étant également très proches ou dans le champ des serpentines océaniques. D'une manière générale, les champs n'apparaissent que très peu discriminants, puisqu'ils sont pour la plupart superposés les uns aux autres. La figure VI.22 met néanmoins clairement en évidence que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont systématiquement plus élevées dans les lherzolites ($\delta^{18}\text{O} > 5\text{‰}$) que dans les harzburgites ($\delta^{18}\text{O} < 5\text{‰}$), et ce pour un δD sensiblement identique ($\delta\text{D} = \sim -100\text{‰}$). Les compositions mesurées pour les lherzolites sont également compatibles avec celles définies par Wenner et Taylor (1973) pour les serpentines en équilibre avec des fluides magmatiques dont les températures apparaissent pouvoir être estimées entre 300 et 400°C (flèche rouge fig. VI.22).

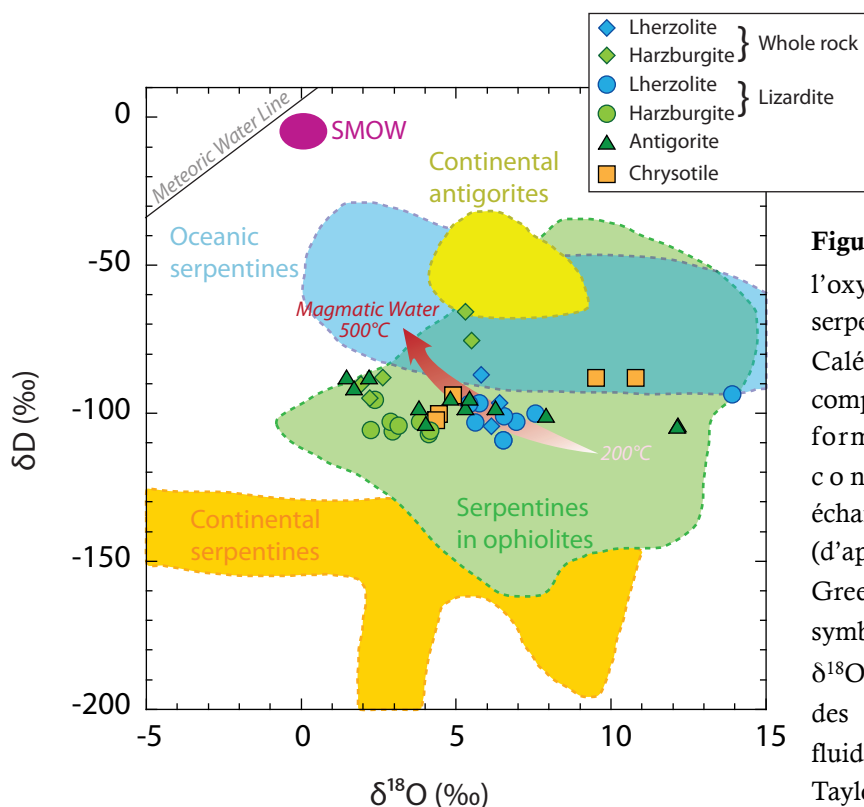


Figure VI.22: Rapports isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène dans les serpentines de l'ophiolite de la Nouvelle Calédonie, comparés aux gammes de compositions isotopiques des serpentines formées en contexte océanique et continental ainsi que celles échantillonnées dans diverses ophiolites (d'après Wenner et Taylor, 1973, et Fröh-Green *et al.*, 2001). La flèche rouge symbolise l'évolution la composition en $\delta^{18}\text{O}$ et δD , en fonction de la température, des serpentines à l'équilibre avec des fluides magmatiques (d'après Wenner et Taylor, 1973).

Enfin, la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide en équilibre avec la serpentine peut être calculée en utilisant le facteur de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre la serpentine et le fluide défini par Wenner et Taylor (1971) et revu par Fröh-Green *et al.* (1996):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau finale}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{serpentine}} - \Delta(\text{serpentine/water})$$

$$\text{où } \Delta(\text{serpentine/water}) = 1.51 (10^6/T^2) - 4.57$$

Utilisant le paramètre $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau finale}}$ calculé, et l'expression du rapport fluide/roche (W/R) défini par la relation de Taylor (1977):

$$W / R = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{serpentine}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{olivine}}}{\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau finale}}}$$

On peut en déduire la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide en équilibre pour chaque lizardite analysée en faisant varier le rapport fluide/roche. Dans le modèle proposé, la valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{olivine}}$ utilisée est de 5.18 ‰, d'après les travaux de Matthey *et al.* (1994) sur les péridotites mantelliques, et la température de serpentinisation est fixée à 350°C. En effet, de nombreuses études sur la serpentinisation en contexte océanique suggère que celle-ci s'effectue pour des

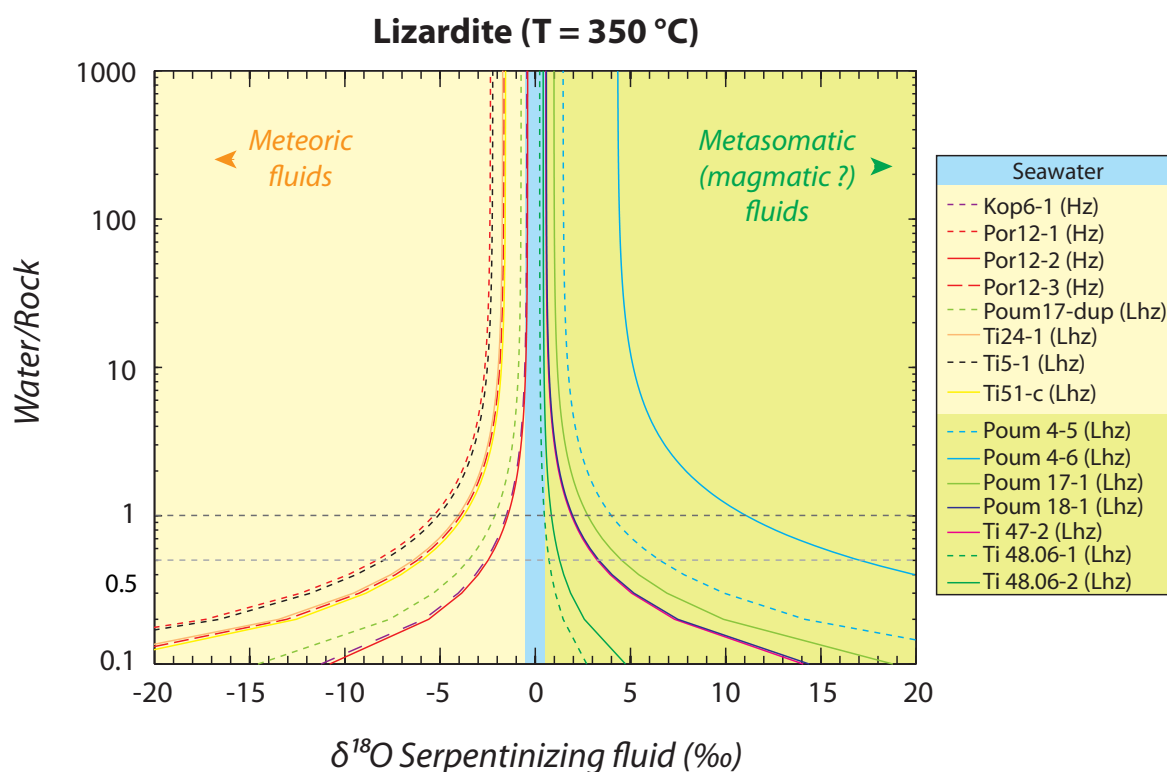


Figure VI.23: Rapports isotopiques de l'oxygène du fluide à l'équilibre avec la lizardite calculés pour une température de 350°C. Le calcul utilise le facteur de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre la serpentine et le fluide (défini par Wenner et Taylor, 1971, et revu par Fröh-Green *et al.*, 1996), combiné à la relation de Taylor (1977).

températures variant entre 200 et 500°C (*e.g.* Wenner et Taylor, 1971; 1973; Agrinier *et al.*, 1995; 1996; Agrinier et Cannat, 1997; Mével, 2003; Barnes *et al.*, 2009). Cette température est également celle suggérée par la figure VI.22. Les résultats sont présentés dans la figure VI.23.

Les résultats du calcul montrent globalement deux groupes: un premier groupe, constitué uniquement de lizardites échantillonnées dans la semelle serpentineuse et pour lesquelles le calcul du $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ calculé tend vers des valeurs négatives (*cf.* paragraphe VI.3-2); et un second groupe, constitué uniquement de lizardites provenant de lherzolites échantillonnées dans la partie supérieure des massifs du Nord, et pour lesquelles le calcul du $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ tend vers des valeurs positives. Concernant le second groupe, les résultats montrent que pour $W/R = \infty$, la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre avec la lizardite dans les lherzolites varie entre 0 ‰ (eau de mer) et 2 ‰ (à l'exception de l'échantillon Poum 4-6 à ~ 4 ‰). Ces valeurs augmentent légèrement pour des rapports eau/roche plus faibles ($W/R = 1 : 0$ ‰ $< \delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} < 5$ ‰; $W/R = 0.5 : 1$ ‰ $< \delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} < 7$ ‰). Or, le rapport eau/roche, calculé à de nombreuses reprises dans la littérature à partir de serpentines, montre une très grande hétérogénéité (*e.g.* Wenner et Taylor, 1973; Burkhard et O'Neil, 1988; Sakai *et al.*, 1990; Agrinier et Cannat, 1997; Mével, 2003; Barnes *et al.*, 2009). Sakai *et al.* (1990) démontre cependant qu'un rapport eau/roche de 0.13 correspond à la valeur minimum pour transformer

une péridotite fraîche en serpentinite de façon stœchiométrique. Au-delà de cette valeur, la composition en $\delta^{18}\text{O}$ de la roche sera modifiée. Un rapport eau/roche variant entre 0.5 et 1 est suggéré par Agranier et Cannat (1997) pour les serpentinites de la zone MARK (23°N, ride médio-Atlantique). Ces valeurs ont été obtenues pour une température de 400°C et un fluide ayant une composition variant entre 0 ‰ (eau de mer) et 2.4 ‰. Ces valeurs sont à peu de chose près les mêmes que celles calculées dans cette étude. Les contextes géodynamiques sont également comparables, puisque les lherzolites en Nouvelle-Calédonie se sont formées dans un contexte de ride lente (Ulrich *et al.*, 2010). La lizardite dans les lherzolites partiellement serpentinisées de la partie haute des massifs du nord témoignerait donc de la serpentinitisation à la ride lors de l'ouverture du bassin Sud-Loyauté. Le fluide responsable de la formation de la lizardite est vraisemblablement l'eau de mer, pouvant être enrichie en $\delta^{18}\text{O}$ par hydrothermalisme (Bonatti *et al.*, 1984; Agrinier *et al.*, 1995; Agrinier et Cannat, 1997; Décitre *et al.*, 2002; Mével, 2003). L'intervention de fluides magmatiques un temps envisagée ne semble pas réaliste aux vues des résultats de la figure VI.23. En effet, Hoefs (1973) et Wenner et Taylor (1973) montrent que les fluides issus du magmatisme sont enrichis en $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} > 5$ ‰), ce qui n'est clairement pas le cas des fluides calculés ici. Un mélange entre ces fluides magmatiques et l'eau de mer pourrait éventuellement expliquer les fortes teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ dans l'échantillon Poum 4. Néanmoins, les fortes valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ observées dans certaines serpentines sont généralement expliquées par des rapports eau/roche localement plus élevés ou des températures de serpentinitisation inférieure à 300°C (Brukhard et O'Neil, 1988; Früh-Green *et al.*, 2001). Enfin, la précipitation de carbonates par l'altération de la serpentine aura également pour conséquence d'enrichir la serpentinite en $\delta^{18}\text{O}$ (Abu-Jaber et Kimberley, 1992; partie VI.3-5b).

VI.3-2. La serpentinitisation dans l'avant-arc (contexte supra-subductif).

Si la serpentinitisation des lherzolites composant les massifs au nord est issue de l'activité hydrothermale à la ride, la serpentinitisation affectant les harzburgites n'est vraisemblablement pas issue du même processus. En effet, les résultats obtenus par l'étude géochimique des harzburgites montrent qu'elles sont issues d'un second épisode de fusion dans un contexte supra-subductif (Ulrich *et al.*, 2010). La serpentinitisation des harzburgites est donc nécessairement postérieure à ce second épisode de fusion.

L'étude de Orloff (1968) ainsi que les descriptions de terrain (chapitre X) démontrent bien que la serpentinitisation a affecté l'ophiolite de façon décroissante de la base vers le

sommet. Cette observation suggère que la circulation des fluides à l'origine de l'hydratation des harzburgites s'est faite depuis la base de l'ophiolite, ceux-ci remontant progressivement vers le haut de la séquence. Orloff avait interprété cette zonalité de la serpentinisation comme le fruit d'une imprégnation des fluides de la base vers le sommet de l'ophiolite lors des phénomènes d'obduction (des zones basales fortement déformées, vers les zones supérieures faiblement déformées). Or, dès les premiers kilomètres dans une zone de subduction, l'augmentation des conditions thermobarométriques va entraîner la libération progressive des fluides contenus dans la plaque subduite (*cf.* chapitre IV), hydratant les péridotites de la plaque chevauchante *per ascensum*. La serpentinisation massive décrite dans l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie est donc visiblement liée à la déshydratation de la plaque plongeante, entraînant la circulation de fluides au sein des harzburgites sus-jacentes.

La spectroscopie Raman montre que la lizardite est le polymorphe correspondant à la première génération de serpentine. La présence de la lizardite peut sembler paradoxale dans un contexte convergent. En effet, comme l'ont montré les nombreuses études résumées dans le chapitre IV, l'antigorite est le polymorphe dominant dans ce type d'environnement. Néanmoins, les conditions thermiques caractérisant les premiers kilomètres de l'avant-arc sont incompatibles avec la formation d'antigorite ($< \sim 350^{\circ}\text{C}$; Hyndman et Peacock, 2003). De plus, les travaux sur la serpentinisation dans le domaine avant-arc, notamment dans la zone des Mariannes (*e.g.* Ishii *et al.*, 1992; Parkinson et Pearce, 1998; Murata *et al.*, 2009), montrent que les serpentinites sont majoritairement constituées d'un assemblage lizardite/chrysotile.

Dans ce contexte, les fluides responsables de la serpentinisation correspondent généralement à un mélange entre l'eau de mer et des fluides métasomatiques issus de la déshydratation de la plaque plongeante. Ces fluides sont en principe caractérisés par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ positives (*e.g.* Hoefs, 1973). Or, en appliquant la relation de Taylor (1977) sur les lizardites associées aux harzburgites l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ calculé montre des valeurs négatives, généralement caractéristiques de fluides météoriques (Craig, 1963; fig. VI.23). Ce type de fluides étant incompatible avec un environnement supra-subductif, les compositions isotopiques mesurées ne reflètent probablement pas la composition isotopique initiale de la lizardite. D'après le modèle, les faibles compositions en $\delta^{18}\text{O}$ de ces lizardites ($< 5\text{‰}$) pourraient s'expliquer par un échange avec des fluides météoriques.

Ces résultats suggèrent donc que l'ophiolite, transposée en position avant-arc, a subi un premier épisode de serpentinisation à l'origine de la formation de la lizardite dans les harzburgites. L'analyse du $\delta^{18}\text{O}$ dans la lizardite montre des valeurs appauvries en comparaison du $\delta^{18}\text{O}$ mantellique. Basés sur ces résultats, les calculs du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides à

l'origine de la serpentinitisation suggèrent que la lizardite a pu être altérée, probablement tardivement en contexte superficiel, par la circulation de fluides météoriques appauvris en $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}} < 0 \text{ ‰}$).

VI.3-3. L'origine de l'antigorite dans la semelle serpentineuse.

Si la cristallisation de lizardite en tant que polymorphe dominant dans les contextes de ride et d'avant-arc est relativement commune, la cristallisation d'antigorite sous forme de veines est nettement moins triviale. En effet, l'antigorite décrite dans les zones de subduction cristallise généralement en remplacement de l'olivine dans la matrice (Burkhard et O'Neil, 1988; Guillot *et al.*, 2000; 2001; 2009; Hattori et Guillot, 2007). En revanche, sa cristallisation sous forme de veines secondaires, telle qu'elle est décrite dans la semelle serpentineuse de l'ophiolite en Nouvelle Calédonie, ne semble pas fréquente. Viti et Mellini (1996) ont décrit sur l'île d'Elbe (Italie) la formation de veines d'antigorite. D'une couleur vert clair caractéristique et présentant localement un habitus fibreux, ces veines d'antigorites cristallisent de façon discontinue autour de serpentinites massives, principalement constituées d'un assemblage lizardite/chrysotile. Ces veines s'étendent également le long de fractures et sont fréquemment déformées par des mouvements de cisaillement compressif. D'après les auteurs, ces veines d'antigorite sont issues de la transformation du chrysotile en réponse au cisaillement. Des veines d'antigorite ont également été décrites dans le massif de Lanzo (Alpes, Italie) par Groppo et Compagnoni (2007). La texture de ces veines est extrêmement proche de celles décrites en Nouvelle-Calédonie. Localement fibreuse, les veines d'antigorite du massif de Lanzo cristallisent à partir de la serpentine pré-existante (lizardite) par la circulation de fluides chauds associés à l'exhumation des roches métamorphiques.

Ces deux exemples montrent qu'il existe au moins deux processus pouvant aboutir à la formation des veines d'antigorites. Néanmoins, même si les processus invoqués sont différents, les deux études suggèrent que les veines d'antigorite se sont formées par la recristallisation de la serpentine pré-existante. D'après les descriptions macroscopiques et microscopiques faites sur les serpentinites en Nouvelle-Calédonie, la cristallisation des veines d'antigorite semble effectivement se produire en remplacement de la lizardite. Étant donné que celles-ci sont décrites aussi bien au sein des lherzolites que des harzburgites, l'événement métamorphique à l'origine de cette deuxième génération de serpentine est nécessairement syn- à post subduction.

La prédominance de la lizardite dans les harzburgites souligne que les conditions thermobarométriques dans les premiers kilomètres de l'avant-arc étaient trop faibles pour

former de l'antigorite. Comme l'ont montré les études sur la stabilité des serpentines (cf. chapitre X), la transformation de la lizardite en antigorite est principalement conditionnée par l'augmentation significative de la chaleur. La formation des veines d'antigorite durant la subduction suppose donc une circulation de fluides nécessairement plus chauds que ceux à l'origine de la lizardite. Or en Nouvelle-Calédonie, après la formation des harzburgites et des boninites associées, seule la formation des dykes datés à ~53 Ma (Cluzel *et al.*, 2006) pourrait éventuellement apporter une chaleur suffisante. Cependant, sur le terrain, ces dykes n'apparaissent en aucun cas associés à l'antigorite. Il semble donc difficile d'associer la formation des veines d'antigorite à la subduction.

Grosso et Compagnoni (2007) suggèrent que la circulation de fluides chauds associés à la remontée de roches métamorphiques durant les premiers stades de l'obduction peut entraîner la formation de veines d'antigorite. En Nouvelle-Calédonie, les roches métamorphiques sont localisées au nord-est de l'île, où elles forment les deux unités distinctes précédemment décrites dans le chapitre I: l'unité du Diahot (HP-BT, faciès schiste bleu) et l'unité de Pouébo (HP-BT, faciès éclogitique). D'après les études publiées, l'exhumation des roches de l'unité de Pouébo est caractérisée par une baisse à la fois de la pression et de la température lors de la remontée des roches (*e.g.* Clarke *et al.*, 1997; Fitzherbert *et al.*, 2003; 2004; 2005). En revanche, les études sur les inclusions de fluides contenues dans les pélites composant l'unité du Diahot montrent que cette dernière a subi une décompression isotherme (> 400°C, fig. VI.24a; Potel *et al.*, 2006). Compte tenu du contexte géologique (ancienne ride lente), l'épaisseur de l'ophiolite ne devait pas excéder 7 km d'épaisseur (4-5 km pour la partie mantellique, 2-3 km pour la partie crustale). A cette profondeur sous l'ophiolite, la pression estimée pour les roches métamorphiques est inférieure à 5 kbar. Or pour cette pression, la température déduite des inclusions de fluides est supérieure à 400°C (fig. VI.24a; Potel *et al.*, 2006). D'après les champs de stabilité des serpentines, l'exhumation isotherme des roches métamorphiques entraîne l'advection de chaleur provoquant la remontée des isothermes (fig. VI.24). Les fluides relargués des roches métamorphiques vont circuler à la base de l'ophiolite, conduisant à la formation de veines d'antigorite par transformation/recristallisation de la lizardite pré-existante. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'antigorite n'affecte que la base des klippes situées le long de la côte Ouest. En effet, concernant le massif du Sud, là où les roches métamorphiques n'ont pas été exhumées, les veines d'antigorite sont inexistantes.

Les rapports isotopiques de l'oxygène mesurés dans les veines d'antigorite montrent des résultats très hétérogènes, variant de ~ 2 ‰ à 12 ‰ (fig. VI.12 et VI.22). Comme pour la lizardite, le modèle de Taylor (1977) a été appliqué pour l'antigorite afin d'estimer la

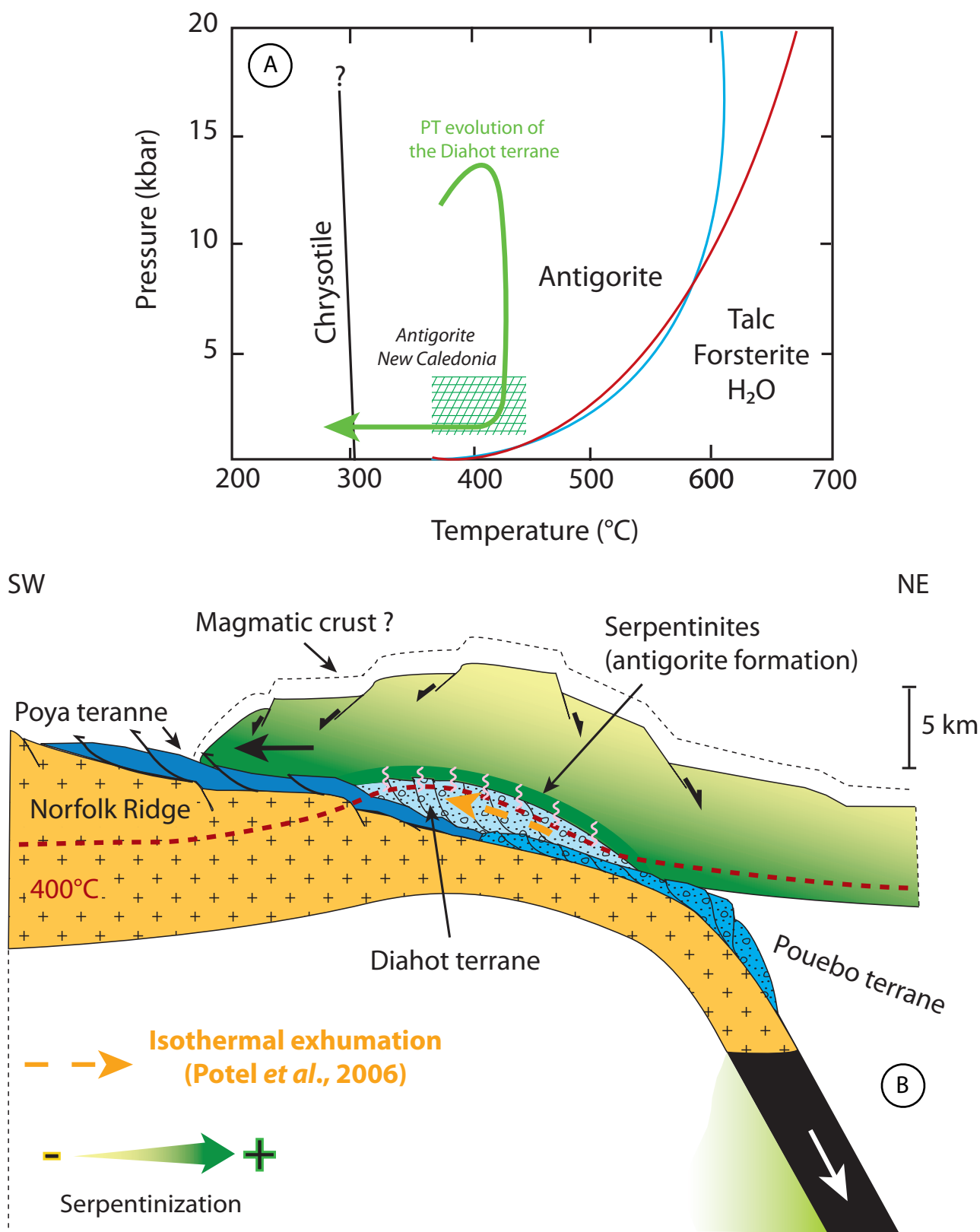


Figure VI.24: (A): Évolution P-T de l'unité du Diahot (flèche verte; Potel *et al.*, 2006) reportée dans le diagramme PT des serpentines (courbe noire: Evans *et al.*, 1976; courbe bleue: Wunder et Schreyer, 1997; courbe rouge: Ulmer et Trommsdorff, 1995). La zone verte quadrillée correspond symbolise les conditions PT pour lesquelles les veines d'antigorite se sont vraisemblablement formées. **(B):** Représentation schématisée de l'exhumation des roches HP-BT de l'unité du Diahot conduisant à la formation des veines d'antigorite dans la semelle serpentineuse de l'ophiolite. Les pointillés rouges symbolisent l'isotherme 400°C. La remontée brutale de celui-ci est marquée par la flèche verte.

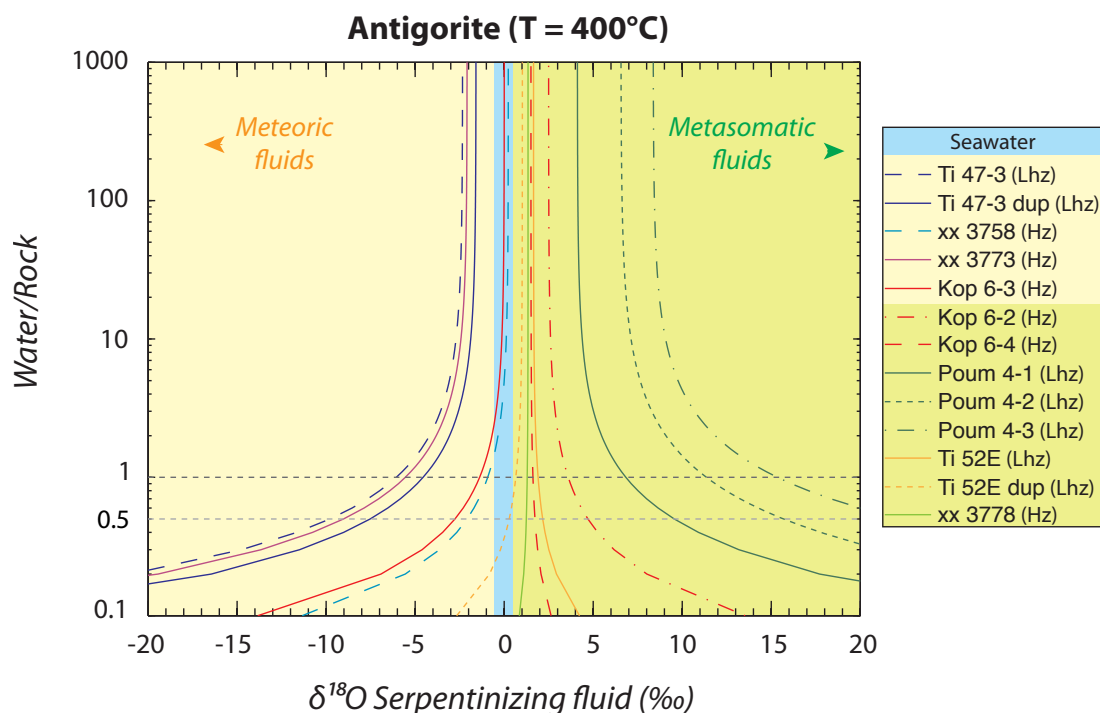


Figure VI.25: Rapports isotopiques de l'oxygène du fluide à l'équilibre avec l'antigorite, calculés pour une température de 400°C. Le calcul utilise le facteur de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre la serpentine et le fluide (défini par Wenner et Taylor, 1971, et revu par Fröh-Green *et al.*, 1996), combiné à la relation de Taylor (1977). Tous les échantillons proviennent de la séquence basale serpentineuse, observée à la base des klipptes de la côte Ouest (fig. V.1).

composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre. La température est fixée à 400°C d'après les résultats de l'étude de Potel *et al.* (2006). Les résultats sont donnés dans la figure VI.25.

Les antigorites extraites de l'échantillon Poum 4 (Poum 4-1, -2 et -3) montrent des compositions similaires à celles mesurées pour la lizardite associée (table VI.4). Ceci reflète possiblement une contamination du matériel environnant (la lizardite) lors de l'échantillonnage des veines d'antigorite par microforage. Dans le doute, ces échantillons ne seront pas considérés.

Les résultats du modèle montrent comme pour la lizardite deux groupes distincts: un groupe d'échantillons pour lesquels la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre converge vers des valeurs négatives; et un second groupe d'échantillons pour lesquels la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre converge vers des valeurs positives. Concernant le second groupe, l'ensemble des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ calculées est compris dans un intervalle allant de 0 ‰ à 5 ‰, ce quelque soit le rapport eau/roche considéré (fig. VI.25). Ces valeurs sont cohérentes avec la composition en $\delta^{18}\text{O}$ communément estimée pour un fluide métasomatique (*e.g.* Hoefs, 1973). Le modèle montre également que, comme pour la lizardite composant la semelle serpentineuse, les compositions en $\delta^{18}\text{O}$ de certaines antigorites suggèrent une contamination par la circulation de fluides météoriques.

La formation des veines d'antigorite résulterait donc de la transformation/recristallisation de la lizardite pré-existante suite à la circulation de fluides chauds à la base de l'ophiolite. Cette transformation s'accompagne vraisemblablement de la formation de veines de magnétite. En effet, l'association entre les veines d'antigorite et de magnétite, décrite sur le terrain et mise en évidence par la cartographie en microfluorescence X (fig. VI.18), suggère qu'elles sont issues d'un même événement. Les cartes de quantification du fer montrent notamment de petites différences de concentration entre la lizardite et l'antigorite, cette dernière étant toujours légèrement plus appauvrie (~1.5 wt.% contre ~2 wt.% pour la lizardite). Ces différences de concentration, ainsi que l'association magnétite-antigorite, pourraient s'expliquer par l'expulsion d'une partie du fer lors de la transformation de la lizardite en antigorite. La magnétite cristalliserait alors à partir du fer n'entrant pas dans la composition de l'antigorite.

L'antigorite correspond donc à la deuxième génération de serpentine décrite à la base des massifs ophiolitiques de la côte Ouest. Les résultats présentés précédemment suggèrent que sa formation est associée à l'exhumation isotherme des roches métamorphiques de l'unité du Diahot. Cette exhumation entraînant l'advection de chaleur provoque la remontée des isothermes. Les fluides chauds (~ 400°C) relargués des roches métamorphiques vont alors circuler à la base de l'ophiolite, conduisant à la formation des veines d'antigorite par transformation/recristallisation de la lizardite pré-existante. Sa formation s'accompagne vraisemblablement de la cristallisation de veines de magnétite. Cette magnétite est issue de l'expulsion du fer précédemment contenu dans la lizardite et n'entrant plus dans la composition de l'antigorite nouvellement formée.

VI.3-4. La formation du chrysotile durant l'obduction.

Le chrysotile, tel qu'il est décrit en Nouvelle-Calédonie, se présente sous la forme de veinules fibreuses généralement millimétriques. Les descriptions macroscopiques et microscopiques ont démontré qu'il s'agissait de la variété de serpentine la plus tardive, puisqu'elle recoupe systématiquement les deux autres polymorphes. Le chrysotile est donc vraisemblablement issue de la circulation tardive de fluides. Compte tenu de la chronologie établie entre les différentes variétés de serpentines, la formation du chrysotile dans l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie est nécessairement syn- à post-obduction. Cette hypothèse est confirmée par les nombreuses études ayant déjà décrit la cristallisation tardive de ce polymorphe dans les massifs ultrabasiques (Glen et Butt, 1981, O'Hanley, 1987a; 1988; 1991;

1996; Bouachrine, 1994). La mise en place de l'ophiolite va être à l'origine d'une fracturation intense, notamment dans la semelle serpentineuse. Si les grandes failles ne sont pas le lieu privilégié pour la formation du chrysotile, les microfractures permettant également la circulation de fluides vont favoriser la recrystallisation des premières générations de serpentines (lizardite et antigorite) en chrysotile.

D'après les données publiées par O'Hanley (1991; 1996), la recrystallisation du chrysotile à partir d'une lizardite en présence de fluides va s'effectuer à une température de $\sim 250^\circ\text{C}$ pour une pression inférieure à 1 kbar. Le modèle de Taylor (1977) appliqué pour cette température donne des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluide}}$ négatives (fig. VI.26). Pour la quasi totalité des échantillons, la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre correspond à $\sim -14\text{‰}$ pour un rapport eau/roche infini et varie de $\sim -16\text{‰}$ à -14‰ pour un rapport eau/roche de 0.5. Le modèle suggère également que pour un rapport eau/roche faible (~ 0.5), le fluide à l'équilibre avec le chrysotile analysé dans l'échantillon Ti 51a pourrait être l'eau de mer. Néanmoins, à l'exception de cet échantillon, l'ensemble des résultats suggère que la formation du chrysotile est due à la circulation de fluides météoriques. Stamoudi (2002) montre que la cristallisation du

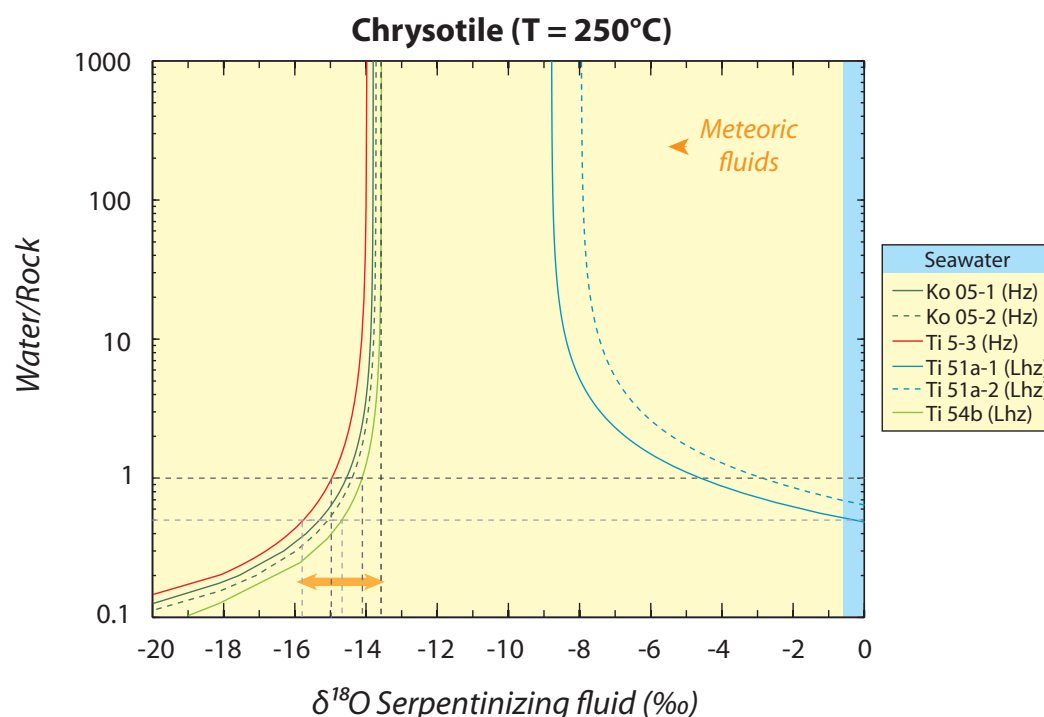


Figure VI.26: Rapports isotopiques de l'oxygène du fluide à l'équilibre avec le chrysotile, calculés pour une température de 250°C . Le calcul utilise le facteur de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre la serpentine et le fluide (défini par Wenner et Taylor, 1971, et revu par Fröh-Green *et al.*, 1996), combiné à la relation de Taylor (1977).

chrysotile est favorisé par un fort rapport eau/roche ($\gg 1$). Considérant ce paramètre, la composition en $\delta^{18}\text{O}$ de ces fluides météoriques serait donc de $\sim 14\text{‰}$ (fig. VI.26).

Les résultats montrent que le dernier stade de serpentinitisation en Nouvelle-Calédonie est marqué par la formation du chrysotile dans la semelle serpentineuse de l'ophiolite. Celui-ci cristallise au sein des fractures recoupant les deux précédentes générations de serpentine, situant sa formation probablement durant l'obduction. Le calcul de la composition en $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre suggère que le chrysotile s'est formé à partir de fluides d'origine météorique.

VI.3-5. Altération post-obduction des serpentinites.

Les conditions climatiques tropicales régnant en Nouvelle-Calédonie altèrent l'ophiolite depuis son obduction à l'Éocène. Cette altération est typiquement mise en évidence au sommet des différents massifs ultrabasiques, où les latérites ont progressivement remplacé les péridotites (*e.g.* Trescasses, 1969; 1973). Néanmoins, si le sommet de l'ophiolite est dominé par les produits d'altération, l'étude minéralogique et géochimique menée sur la semelle serpentineuse témoigne également de cette altération.

a) L'origine de la silice et du talc.

La silice (SiO_2) est un tectosilicate présentant différentes variétés dans la nature: le quartz (variété la plus commune de la silice), la tridymite et la cristobalite (variétés de plus haute température, $>800^\circ\text{C}$), la coésite et la stishovite (variétés de plus haute pression, respectivement $>30\text{ kbar}$ et $>80\text{ kbar}$), la calcédoine et enfin l'opale (variété hydratée). Parmi ces polymorphes, seuls le quartz, la coésite, la calcédoine et l'opale pourront être associés à la serpentine, les variétés restantes se formant généralement pour des conditions thermobarométriques incompatibles avec le champ de stabilité des serpentines.

La silice est relativement fréquemment associée aux serpentinites, quel que soit le contexte géodynamique. En effet, de nombreux exemples ont été décrits dans la littérature aussi bien dans un contexte abyssal (*e.g.* Bach *et al.*, 2004; Paulick *et al.*, 2006; Barnes *et al.*, 2009) qu'en contexte de subduction (Bébout et Barton, 1989; Peacock, 1990; Manning, 1997; 2004; Peacock et Hyndman, 1999; Hyndman et Peacock, 2003). En contexte océanique, la circulation de fluides siliceux est décrite par Bach *et al.* (2004). Ces fluides siliceux proviendraient de l'altération des gabbros (particulièrement du pyroxène) par l'eau de mer à haute température. Leur interaction avec les péridotites serait à l'origine de la formation du talc

en contexte abyssal. L'étude des fluides dans les zones de subduction montre que la silice est également omniprésente dans cet environnement (Bébout et Barton, 1989; Peacock, 1990; Manning, 1997; 2004; Peacock et Hyndman, 1999; Hyndman et Peacock, 2003). En contexte de subduction, les fluides siliceux proviennent de la déshydratation de la plaque plongeante associée à la déstabilisation des sédiments subduits. La circulation de ces fluides siliceux se manifeste principalement, comme en contexte abyssal, par la formation du talc. En effet, les travaux de Peacock (1990), Peacock et Hyndman (1999) et Hyndman et Peacock (2003) montrent qu'après leur extraction de la plaque plongeante, les fluides siliceux vont interagir avec le manteau sus-jacent. Cette interaction entraîne la formation d'une couche de talc à l'interface entre le manteau et la plaque subduite. Ces études suggèrent donc que quel que soit le contexte géodynamique, la circulation de silice au sein de roches mantelliques entraîne la formation de talc.

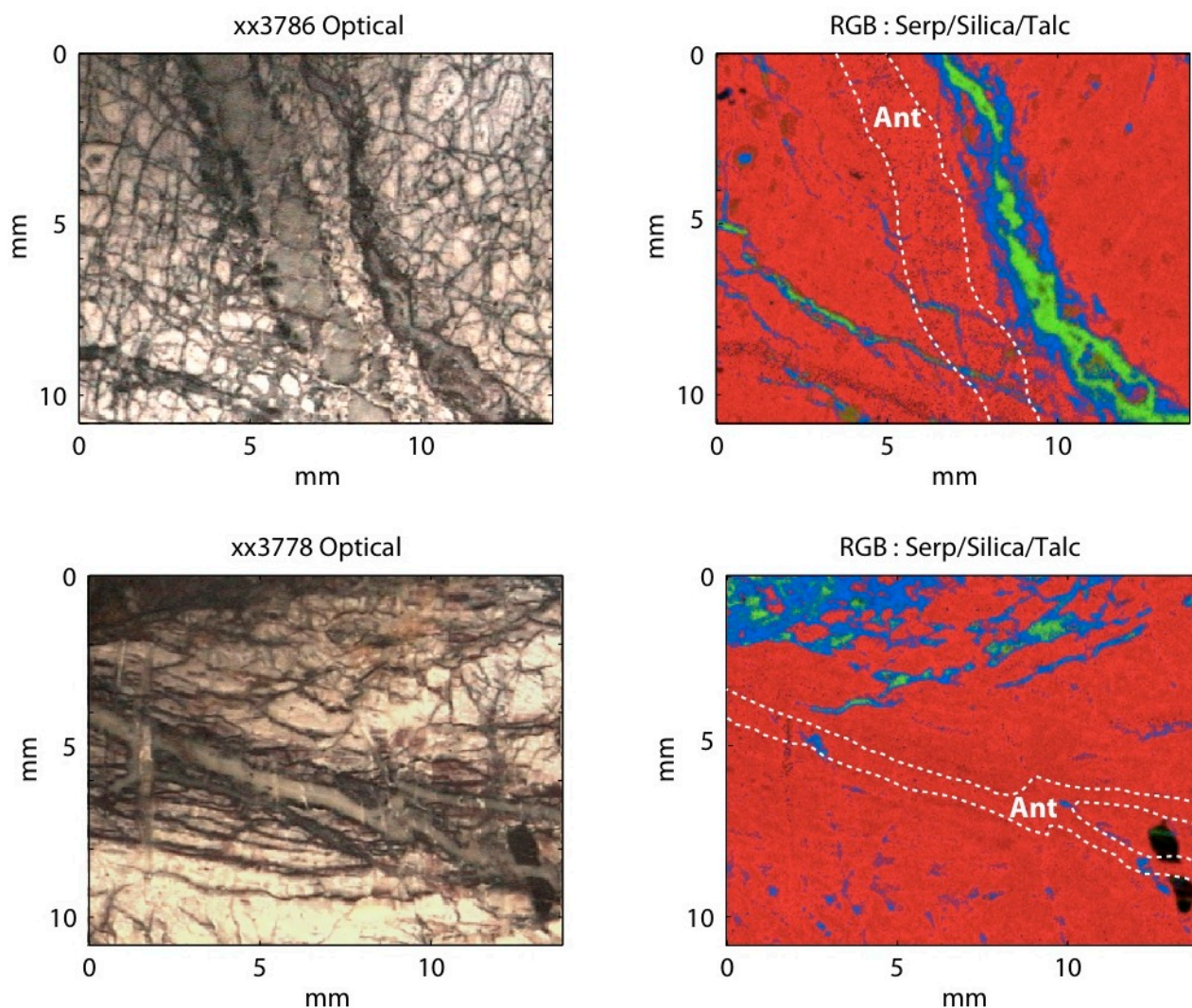


Figure VI.27: Carte RGB (Red, Green, Blue) de corrélation de phases. Ce type de carte est obtenue par la superposition de trois cartes de phases en appliquant une couleur par phase: Rouge = serpentine; Vert = silice ; Bleu = talc. Les résultats illustrent parfaitement la relation talc/silice dans les serpentinites de la semelle ophiolitique.

Les cartes de phases présentées dans la partie VI.3-2b de ce chapitre sont en accord avec ces observations. En effet, les cartes de phases (présentées sous forme de cartes de corrélation, fig. VI.27) mettent parfaitement en évidence la relation silice/talc dans les serpentinites. L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie ayant évolué successivement dans un contexte océanique puis dans un contexte supra-subductif, la formation de la silice et du talc associé dans l'un de ces deux environnements était envisageable. Néanmoins, plusieurs indices suggèrent que la formation de ces deux minéraux en Nouvelle-Calédonie n'est pas nécessairement issue d'une circulation de fluides à la ride ou durant la subduction:

- (1) dans ces deux contextes, la silice n'est que très rarement observée directement dans les péridotites et les serpentinites, son activité étant en général mise en évidence par le remplacement de l'olivine et de la serpentine par le talc. L'analyse en spectroscopie Raman effectuée sur la silice de la semelle serpentineuse montre qu'il s'agit d'un gel amorphe, localement cristalliser en calcédoine (fig. VI.10). Les études sur ces polymorphes de la silice montrent que, s'il est possible expérimentalement de synthétiser de la calcédoine à partir d'un gel amorphe à des températures supérieures à 150°C (*e.g.* Oehler, 1976; Heaney, 1993), celle-ci se forme généralement à des températures inférieures à 100°C (Sanders et Black, 1988; Heaney, 1993). Or, ces conditions de formation sont très éloignées de celles communément décrit à la ride ou dans la subduction.
- (2) si le talc est fréquemment décrit dans les serpentinites en contexte convergent (Peacock, 1990; Manning, 1997; 2004; Peacock et Hyndman, 1999; Hyndman et

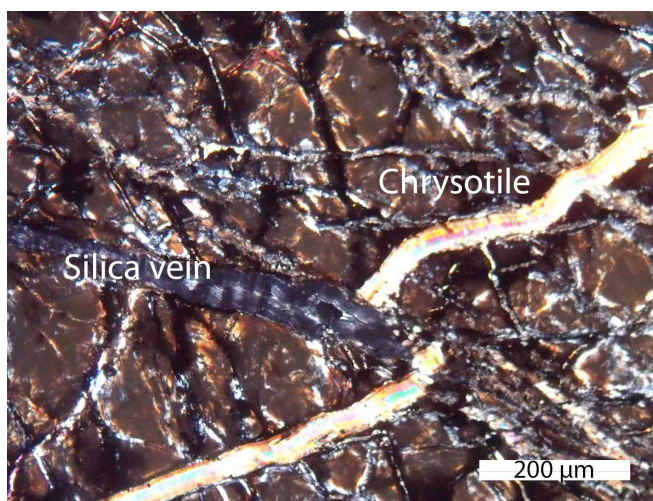
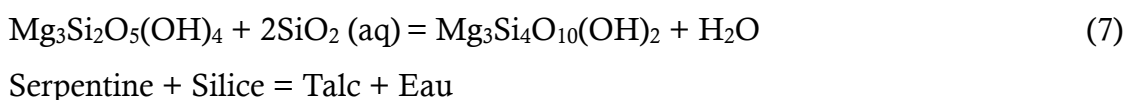


Figure VI.28: Microphotographie d'une veine de silice amorphe (en noir) recoupant une veine de chrysotile, démontrant que la formation de la silice et du talc est postérieure à la subduction.

Peacock, 2003), il y est tout aussi associé en contexte d'altération de surface (*e.g.* Griffis, 1972; O'Hanley, 1996; Ghoneim *et al.*, 2003; Cipolli *et al.*, 2004; Hansen *et al.*, 2005; Moore et Rymer, 2007; Teir *et al.*, 2007). Le talc ne sera donc pas nécessairement lié à circulation de fluides à la ride ou durant la subduction, et ce notamment parce que son champ de stabilité couvre une grande gamme de températures.

- (3) les observations microscopiques ainsi que les cartes de phases montrent que la silice et le talc recoupent non seulement l'antigorite (fig. VI.27) mais également le chrysotile (fig. VI.28). L'étude des serpentines a démontré que la formation du chrysotile correspondait au dernier épisode de serpentinitisation, celui-ci se déroulant vraisemblablement durant l'obduction de l'ophiolite. Ces observations montrent que les processus géologiques à l'origine de la formation de la silice et du talc se sont nécessairement déroulés durant et/ou après l'obduction.

Compte tenu des faibles températures nécessaires à leur formation (<100°C), la silice amorphe comme la calcédoine sont en général reliées à des circulations de fluides d'origine météorique (Heaney, 1993). De même, Hemley *et al.* (1977) montrent que dans les conditions de surface (90°C, 1 bar), l'altération de la serpentine par la circulation de fluides siliceux aboutira à la formation du talc selon la réaction:



Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette partie, la partie superficielle de l'ophiolite en Nouvelle-Calédonie est dominée par des horizons limonitiques et saprolitiques. Ces horizons sont directement issus du processus de latéritisation, altération caractéristique des climats tropicaux, qui a affecté l'ophiolite depuis son obduction (Trescasses, 1969; 1973). En effet, les péridotites, de par leur composition majoritaire en SiO₂ et MgO, sont extrêmement sensibles à la circulation de fluides météoriques. La latéritisation va donc être à l'origine du lessivage de la silice et du magnésium contenu dans les péridotites, entraînant la concentration du fer au sommet des massifs.

La table VI.5 présente les analyses chimiques réalisées par Barnes *et al.* (1978) sur les eaux météoriques en Nouvelle-Calédonie. Il est démontré que la solubilité de la silice est fonction du pH: la basicité facilitera la mise en solution de la silice alors que l'acidité entrainera sa précipitation (*e.g.* White *et al.*, 1956; Elgawhary et Lindsay, 1972; Williams *et al.*, 1985). Le pH mesuré dans les eaux météoriques de la Nouvelle-Calédonie est élevé (10.2 en moyenne), ce qui va donc faciliter la mise en solution de la silice. Cette hypothèse est confirmée par les concentrations élevées en silice mesurées dans ces mêmes eaux météoriques ([SiO₂]_{moyenne} = 2.5 mg.l⁻¹). Dès lors qu'elle sera mise en solution, la silice va pouvoir percoler *per descensum* au sein des massifs ophiolitiques, jusqu'à sa précipitation. Nos résultats suggèrent que cette précipitation intervient vraisemblablement au niveau de la semelle serpentineuse. Le

	Composition des eaux météoriques en Nouvelle-Calédonie				
	La coulée 1	La coulée 2	Dumbéa	Prony	Moyenne
pH	10.8	10.7	9.2	10.8	10.4
Temp. (°C)	23	23	23	34	26
SiO ₂	1.4	2.8	2.2	3.7	2.5
Mg ²⁺	2.3	5.9	3.5	4.8	4.1
Ca ²⁺	14.2	10.8	9.0	23	14.3
Na ⁺	14.6	26.1	7.7	12.8	15.3
K ⁺	3.0	3.3	-	1.4	2.6
Cl ⁻	22	16.3	8.5	30	19.2
CO ₃ ²⁻	24	20	7.2	22	18.3

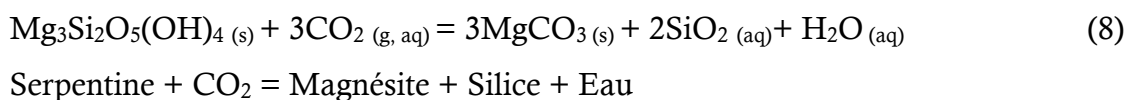
Table VI.5: Composition des eaux météoriques mesurées en Nouvelle-Calédonie (Barnes *et al.*, 1978). Les concentrations sont données en mg.l⁻¹.

moteur de la précipitation n'est pas connu, mais il ressort des travaux sur le sujet deux possibilités: soit la précipitation de la silice est due à une baisse du pH, soit l'accumulation des fluides dans la semelle provoque la sursaturation du milieu en silice entraînant sa précipitation (*e.g.* White *et al.*, 1956; Elgawhary et Lindsay, 1972; Williams *et al.*, 1985). L'enrichissement en silice, mis en évidence par les analyses chimiques et caractérisée en spectroscopie Raman et en cartographie de microfluorescence X, serait donc une conséquence directe de la latéritisation qui a affecté les péridotites superficielles de l'ophiolite. La silice mise en solution dans les eaux météoriques aurait donc circulé *via* les réseaux de fractures du sommet à la base des massifs ophiolitiques, s'y accumulant et précipitant finalement sous la forme de silice amorphe et de calcédoine. Les cartes de phases montrent que cette circulation de silice est responsable de l'altération des serpentines, aboutissant à la formation du talc selon la réaction (7).

b) L'origine de la magnésite.

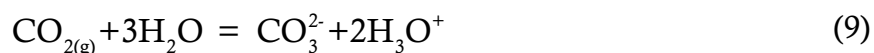
Comme l'ont montré les descriptions de terrain dans le chapitre X, la magnésite est omniprésente, associée aux serpentinites à la base de l'ophiolite. Son origine, bien que supposée supergène par Trescasses (1973) n'a jamais été clairement démontrée. De nombreuses études sur l'ensemble des ophiolites dans le monde décrivent la formation de la magnésite associée aux serpentinites (*e.g.* Bolendos, 1950; Griffis, 1972; Dabitzias, 1980; Pohl, 1990; Abu-Jaber et Kimberley, 1992; Zedef *et al.*, 2000; Cipolli *et al.*, 2004; Schulze *et al.*, 2004; Hansen *et*

al., 2005; Teir *et al.*, 2007). Ces travaux montrent que les dépôts de magnésite au sein des roches ultrabasiques sont principalement formés par deux mécanismes différents: (1) le remplacement métasomatique *in situ* des serpentines et (2) le remplissage de fracture par un fluide minéralisant. Dans un cas comme dans l'autre, la formation de la magnésite s'effectue selon la réaction:



Dans le premier mécanisme de formation (1), le ruissellement des eaux météoriques ou l'ascension de fluides hydrothermaux riches en CO₂ entraîne l'altération de la serpentine. La magnésite résultante occupe progressivement la place de la serpentine originale, jusqu'à son remplacement total (Bolendos, 1950). Dans ce cas, la silice produite par le remplacement *in situ* de la serpentine par la magnésite n'est que très peu cristallisée sur place, suggérant sa remobilisation par les fluides (Dabitziias, 1980).

Dans le second mécanisme de formation (2), le dépôt de la magnésite intervient dans des fractures ouvertes. Deux cas sont communément décrits quant à l'origine des fluides intervenant dans ce mécanisme de formation: (A) soit les fluides correspondent à des eaux météoriques ruisselantes, (B) soit ils correspondent à des fluides hypogènes ascendants. Dans le premier cas (A), l'origine du CO₂ est atmosphérique. Celui-ci est dissout dans les eaux météoriques selon la réaction:



Ces eaux météoriques chargées en CO₂ atmosphérique percolent *per descensum* au sein de l'ophiolite, mettant en solution le magnésium contenu dans la serpentinite. L'accumulation du magnésium dans le fluide s'effectue jusqu'à la sursaturation de ce dernier, entraînant la précipitation quasi-instantanée de la magnésite (Bolendos, 1950; Dabitziias, 1980). Dans le second cas (B), des eaux hypogènes, chargées en CO₂ provenant d'une source profonde, vont dissoudre la serpentine lors de leur ascension vers la surface, mettant en solution le magnésium et la silice. La précipitation de la magnésite intervient dans une zone à faible profondeur, où la sursaturation est cette fois liée à la baisse de la pression partielle en CO₂ dans le fluide (Bolendos, 1950; Abu-Jaber et Kimberley, 1992). La précipitation de la magnésite est généralement suivie de la précipitation de la silice sous la forme d'opale et de calcédoine.

Les résultats obtenus dans ce chapitre couplés aux observations de terrain suggèrent que la formation de la magnésite en Nouvelle-Calédonie est vraisemblablement issue des deux mécanismes précédemment décrits. Tout d'abord, les descriptions de terrain présentées dans le chapitre V (fig. V.7) illustrent bien que dans la semelle serpentineuse, la précipitation de la magnésite s'effectue dans les réseaux de fractures, formant des veines blanches à arborescences en forme de chou-fleur caractéristiques. La magnésite est par ailleurs fréquemment associée à la silice supergène. D'un point de vue purement descriptif, cette précipitation de magnésite semble similaire à celle décrite dans le mécanisme (2) présenté précédemment (*i.e.* remplissage des fractures par un fluide saturé en magnésium et en CO₂). Dans ce mécanisme, les fluides associés à la précipitation de la magnésite sont soit météoriques, soit hypogènes. La présence de fluides hypogènes riches en CO₂ pouvant circuler dans les serpentinites à la base de l'ophiolite n'a, à notre connaissance, jamais été mise en évidence en Nouvelle-Calédonie. En revanche, l'étude précédente sur la silice montre que les fluides météoriques sont à l'origine de son transfert de la partie superficielle vers la semelle. Les concentrations mesurées dans les eaux météoriques (table VI.5; Barnes *et al.*, 1978) montrent que celles-ci sont riches en CO₂ dissout ($[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{moyenne}} = 18.3 \text{ mg.l}^{-1}$) ainsi qu'en magnésium ($[\text{Mg}^{2+}]_{\text{moyenne}} = 4.1 \text{ mg.l}^{-1}$). Ainsi, de façon analogue à la silice, la précipitation de la magnésite semble être liée à la circulation de fluides météoriques. Ces fluides météoriques riches en CO₂ s'accumulent à la base de la nappe ophiolitique et provoquent la sursaturation du milieu en magnésium, entraînant la précipitation de magnésite dans les fractures.

Comme le montrent les cartes de phases (fig. VI.19 et VI.29), la magnésite se forme aussi dans la matrice des serpentinites. Ceci semble indiquer que la circulation des fluides riches en CO₂ va également altérer en masse les serpentines à la base de l'ophiolite. Cette hypothèse est en accord avec le premier mécanisme de formation de la magnésite décrit précédemment (1). Bolendos (1950) suggère que l'évolution de ce processus d'altération entraîne le remplacement progressif de la serpentine par la magnésite, ce qui, d'après l'étude des cartes de phases, semble être le cas pour les échantillons à la base de l'ophiolite en Nouvelle-Calédonie. De même, les fortes pertes au feu (> 15 wt.%, table VI.3 et annexes) mesurées dans certains échantillons peuvent être dues en partie à cette magnésite, généralement caractérisée par une forte teneur en volatils (> 50 wt.%). Enfin, la magnésite étant également caractérisée par des teneurs élevées en $\delta^{18}\text{O}$, variant en principe entre 20 ‰ et 40 ‰ (*e.g.* Hoefs, 1973; Abu-Jaber et Kimberley, 1992; Zedef *et al.*, 2000), sa cristallisation aura un impact non négligeable sur la composition en $\delta^{18}\text{O}$ des serpentines. Les résultats en isotopie de l'oxygène obtenus pour les serpentines issues de la semelle ophiolitique doivent

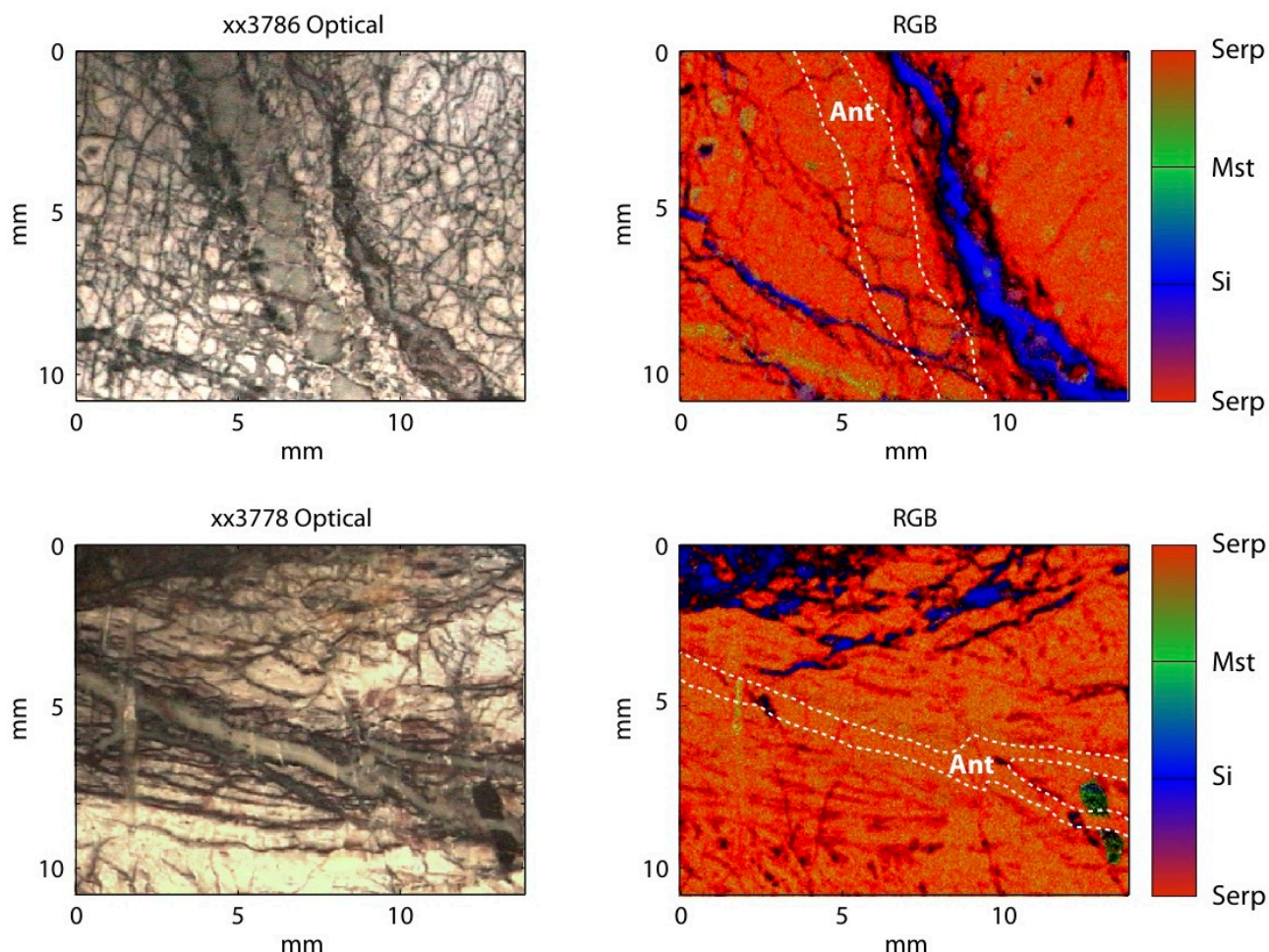


Figure VI.29: Carte RGB (Red, Green, Blue) de corrélation de phases. Rouge = serpentine; Vert = magnésite ; Bleu = silice. Les résultats montrent que la matrice des échantillons est constituée d'un assemblage serpentine/magnésite, suggérant le développement de la seconde au détriment de la première selon le premier mécanisme de formation de la magnésite (1).

donc être interprétés avec précaution. En effet, l'altération importante de la serpentine en magnésite va nécessairement se traduire par l'augmentation de la composition en $\delta^{18}\text{O}$ (cas probable de l'échantillon Poum 4, également caractérisé par une perte au feu de > 18 wt.%). Une étude plus approfondie des compositions en $\delta^{18}\text{O}$ des serpentines, couplée aux mesures des isotopes de l'oxygène et du carbone sur la magnésite (en cours d'acquisition à l'Université de Lausanne), devrait permettre d'estimer plus précisément l'influence de la magnésite sur les compositions en $\delta^{18}\text{O}$ mesurée dans les serpentines.

c) L'origine de l'anomalie négative en cérium.

Les résultats obtenus lors de l'analyse des terres rares montrent que les serpentinites composant la semelle de l'ophiolite sont caractérisées par une forte anomalie négative en

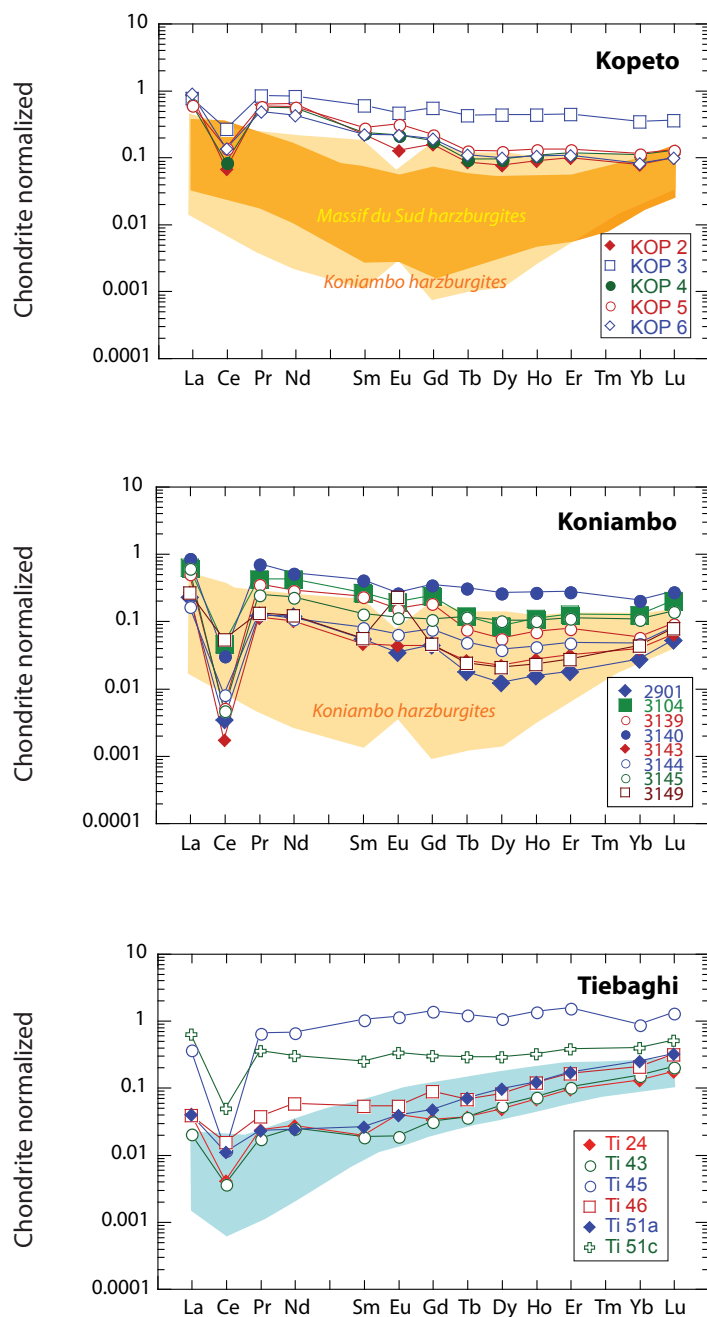


Figure VI.11: Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Anders et Grevesse, 1989) des échantillons prélevés dans la semelle serpentineuse des massifs du Kopéto, du Koniambo et de Tiébaghi. Les champs des péridotites de la partie supérieure des massifs sont montrés pour comparaison (Ulrich *et al.*, 2010)

cérium (fig. VI.11). Par ailleurs, les autres terres rares, et plus particulièrement les légères, sont enrichies comparées aux concentrations mesurées dans les péridotites des unités supérieures.

Le cérium (numéro atomique 58) est un lanthanide qui présente la particularité d'avoir deux états de valences. Celui-ci se présente généralement dans la nature à l'état de Ce^{3+} , comme pour la majorité des terres rares. Néanmoins, en condition oxydante, le cérium se présentera à l'état de Ce^{4+} . Ce changement de valence entraîne une baisse drastique de la mobilité du cérium, celui-ci précipitant généralement sous la forme de cérianite (oxyde de cérium, CeO_2).

Dans les péridotites, l'anomalie négative en cérium est généralement interprétée comme l'interaction de la roche avec l'eau de mer (*e.g.* Niu, 2004). En effet, l'eau de mer est elle même caractérisée par une forte anomalie en cérium. Piper (1974) et Elderfield *et al.* (1981) ont montré que l'appauvrissement en cérium de l'eau de mer est dû à l'accumulation de celui-ci dans les nodules océaniques de fer-manganèse, eux-mêmes caractérisés par une forte anomalie positive en cérium. Toutefois, le rapport $(La/Ce)_N$ typique de l'eau de mer est voisin de 7 (Elderfield et Greaves, 1982), tandis que dans les échantillons de la semelle serpentineuse, celui-ci peut atteindre 160 ($(La/Ce)_N$ moyen = ~ 35). Une telle différence implique nécessairement un fractionnement supplémentaire du cérium.

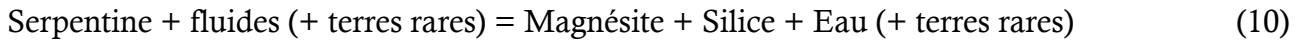
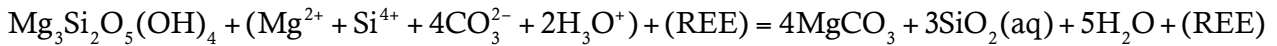
Des anomalies négatives en cérium ont également été mises en évidence dans de nombreux contextes où l'altération météorique entraîne la latéritisation des roches, quelle que soit leur nature. Ainsi, ce phénomène est décrit dans les basaltes des Petites Antilles (Martinique; Labanieh, 2009) et en Polynésie (Cotten *et al.*, 1995), dans les syénites de la zone d'Akongo et les gneiss de la zone de Goyoum (Cameroun; Braun *et al.*, 1990), et dans le complexe ultrabasique de Lomié associé aux serpentinites (Cameroun; Ndjigui *et al.*, 2009). Braun *et al.* (1990) montrent que le cérium se concentre dans l'horizon latéritique, au sommet de la saprolite, sous une zone d'accumulation d'oxydes de fer (ferricrète). Cette concentration a lieu suite au lessivage des terres rares par la circulation de fluides météoriques, à l'exception du cérium qui, du fait des conditions extrêmement oxydantes dans ces milieux, se dépose sous forme de cérianite. De plus, Braun *et al.* (1990) proposent que l'altération supergène est à l'origine du fractionnement observé entre terres rares légères et terres rares lourdes. Les produits d'altération résiduels seront généralement enrichis en terres rares légères (La à Eu) et appauvris en terres rares lourdes (Gd à Lu), expliquant l'enrichissement parfois plus prononcé en terres rares légères décrit dans nos échantillons.

Ces observations suggèrent donc que l'anomalie négative en cérium caractérisant les serpentinites de la semelle traduit en réalité un enrichissement global en terres rares (à l'exception du cérium). Ces terres rares sont issues, tout comme la silice et le magnésium, de l'altération météorique affectant la partie superficielle de l'ophiolite. Les fluides météoriques à l'origine du lessivage de la silice et du magnésium sont également responsables du lessivage des terres rares ainsi que de leur transfert jusqu'à la base de l'ophiolite, où elle vont s'accumuler et contribuer à l'enrichissement des serpentinites.

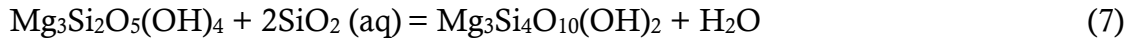
d) Conclusions sur l'altération post-obduction des serpentinites.

L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie a, depuis son obduction à l'Éocène, été soumise à un climat tropical à l'origine de son altération. Les résultats présentés dans cette partie montrent que les faciès particuliers décrits dans les serpentinites à la base de l'ophiolite sont la conséquence directe de l'altération supergène des péridotites sommitales.

Les fluides météoriques responsables de la latéritisation, chargés en silice, magnésium et CO₂ (Barnes *et al.*, 1978), mais également en terres rares (cérium exclu), vont percoler jusqu'à la base de la semelle de l'ophiolite. L'accumulation de ces fluides provoque la sursaturation du milieu en magnésium et en silice, entraînant la précipitation de la magnésite selon la réaction suivante:



Suivant cette réaction, la précipitation de magnésite entraîne parallèlement la formation de silice, probablement sous la forme d'un fluide. Ce fluide siliceux va alors circuler dans les fractures au sein de la serpentine, la déstabiliser et entraîner la formation du talc selon la réaction:



Ainsi, cette étude montre que la formation des faciès particuliers décrits à la base de l'ophiolite sont directement liés au processus de latéritisation qui altère les péridotites

sommitales des massifs. Cette altération entraîne la percolation de fluides riches en silice, magnésium et CO_2 , qui finalement reprécipitent dans la semelle serpentineuse sous la forme de magnésite et de gels de silice amorphe. Ces circulations de fluides sont également à l'origine de l'enrichissement en terres rares (cérium exclu) des serpentinites à la base de l'ophiolite.

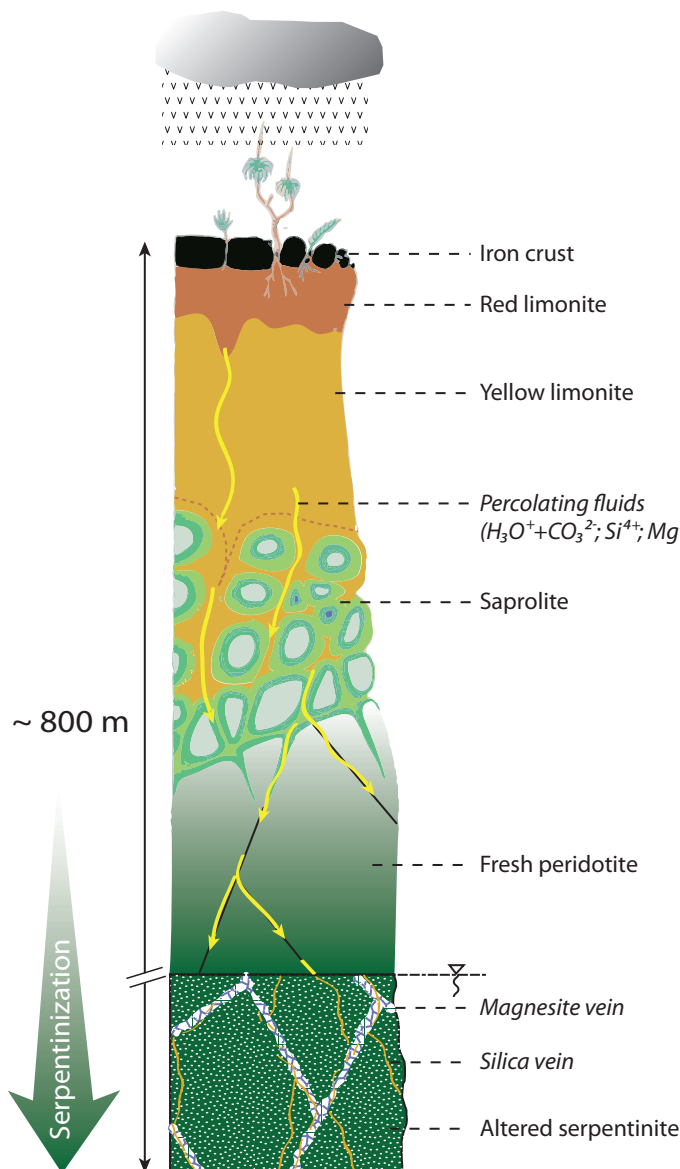


Figure VI.30: Log schématique de la circulation de fluides (représentés par les flèches jaunes) provenant de la latéritisation des péridotites supérieures et à l'origine de la formation des veines de silice ainsi que de la précipitation de carbonate de magnésium (magnésite). Schéma modifié d'après Pelletier, 2003)

VI.4. Conclusions.

La caractérisation minéralogique et géochimique des serpentinites de la Nouvelle-Calédonie démontre que, parallèlement aux différents épisodes magmatiques aboutissant à sa formation, l'ophiolite a subi de nombreux épisodes d'altérations hydrothermales en milieu profond, ou exogènes. L'utilisation de méthodes telles que la spectrométrie Raman, la géochimie (éléments majeurs, terres rares, isotopie stables), mais également la mise au point de méthodes de cartographie chimique et de cartographie de phase par l'utilisation de la microfluorescence X ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs générations de serpentine. Ces différents épisodes de serpentinitisation traduisent l'évolution de l'ophiolite depuis sa formation à la ride jusqu'à son obduction sur le bâti calédonien.

Le premier épisode de serpentinitisation, caractérisé par la lizardite dans les lherzolites, est associé à l'hydratation des péridotites en contexte océanique.

Le second épisode de serpentinitisation, également caractérisé par la lizardite mais cette fois-ci affectant les harzburgites, résulte de l'hydratation de l'ophiolite en position d'avant-arc par la circulation de fluides issus de la déshydratation de la plaque subduite.

Le troisième épisode de serpentinitisation, caractérisé par la formation de veines d'antigorite, est associé à l'exhumation rapide des roches métamorphiques lors des premiers stades de l'obduction, provoquant l'advection de chaleur sous l'ophiolite. Des fluides chauds (~400°C) vont circuler à la base de l'ophiolite, provoquant la recristallisation de la lizardite pré-existante en antigorite.

Le quatrième et dernier épisode de serpentinitisation, caractérisé par la formation du chrysotile, affecte comme l'antigorite uniquement la semelle ophiolitique. Il est associé à la circulation tardive de fluides météoriques entraînant la recristallisation des deux précédents polymorphes au sein de microfractures, probablement associées à la mise en place de l'ophiolite.

Une cinquième phase (non abordée dans cette étude, mais décrite en détail par Pelletier, 2003) entraîne la modification en surface des serpentines primaires en serpentines secondaires, dont le terme ultime est la néoformation de népouite dans les veines de garniérite.

Depuis son obduction, l'ophiolite est soumise à une forte altération supergène, à l'origine de la latéritisation des péridotites superficielles. La circulation de fluides météoriques riches en CO₂ atmosphérique entraîne le lessivage des éléments tels la silice, le magnésium, et les terres rares (cérium exclu). Ces fluides vont percoler *per descensum* au sein de l'ophiolite et

s'accumuler dans la semelle serpentineuse, provoquant un phénomène de sursaturation. Cette sursaturation va se traduire par la précipitation abondante de magnésite dans les fractures ou en remplacement de la serpentine (par combinaison du magnésium et du CO₂ dissout dans les fluides). Cette précipitation de magnésite s'accompagne de la formation de silice amorphe (localement cristallisée en calcédoine) qui en circulant dans les fractures au sein de la serpentine va la déstabiliser et la transformer en talc. Enfin, nos résultats montrent que l'anomalie négative en cérium caractérisant les serpentinites de la semelle traduit en réalité un enrichissement global en terres rares (à l'exception du cérium, piégé dans les latérites sous forme de cérianite).

Synthèse, Conclusions et Perspectives.

L'objectif de cette thèse, tel que nous l'avions défini initialement, était de contraindre l'origine de l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie puis de caractériser les processus magmatiques, métamorphiques et d'altération l'ayant affectée durant son évolution. Basée sur une approche à la fois pétrologique, géochimique et minéralogique, cette étude a été menée selon deux grands axes : (1) l'étude des péridotites et (2) l'étude des serpentinites.

L'étude des péridotites: La caractérisation pétrologique, géochimique et minéralogique des péridotites a été effectuée durant cette thèse selon différentes approches. L'étude minéralogique fine par microscopie optique a dans un premier temps été réalisée, afin de parfaitement caractériser les phases minérales en présence. Cette approche a ensuite été complétée par la détermination des compositions en éléments majeurs (analysées à la microsonde) et en éléments traces (méthode d'ablation laser) des phases minérales caractérisées en microscopie optique. L'étude géochimique a également été effectuée sur roche totale. Si les éléments majeurs ont été obtenus de façon relativement classique par l'analyse en ICP-AES, les concentrations en éléments traces n'ont pu être mesurées *via* les méthodes traditionnelles, ces éléments étant fortement appauvris dans nos échantillons. Déterminer ces concentrations a donc nécessité le développement d'une nouvelle méthode analytique (Ulrich *et al.*, soumis) visant à extraire les terres rares en vues de leur analyse précise par ICP-MS.

L'étude des serpentinites: Comme cela a été montré durant les campagnes de terrain, l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie a subi différents types d'altération, incluant notamment de multiples épisodes de serpentinitisation. Le premier travail a été d'identifier ces différentes serpentines et d'établir une chronologie d'apparition. Cette dernière a pu être réalisée simplement par l'utilisation de la microscopie optique. En revanche, l'identification des différentes variétés de serpentines a nécessité l'utilisation de méthodes plus précises. En effet, les propriétés optiques des polymorphes de la serpentine étant souvent très similaires, leur identification a été réalisé *via* l'utilisation de la spectrométrie Raman. Une fois identifiées, des mesures de concentrations en isotopes stables (oxygène et hydrogène) ont été réalisées sur les différentes variétés de serpentines afin de contraindre l'origine des fluides responsables de la serpentinitisation des péridotites. Pour compléter ces analyses, les concentrations en éléments majeurs et en terres rares sur les serpentinites ont été déterminées en utilisant les mêmes méthodes que pour l'étude pétrologique. Ces résultats montrent que l'ophiolite, et particulièrement sa base, n'a pas été seulement le lieu d'une serpentinitisation intense, mais

qu'elle a également été affectée par la formation de minéraux secondaires (magnésite et silice amorphe) recoupant les serpentines. Afin de caractériser ces phases minérales secondaires ainsi que leur association à la serpentine, nous avons développé une nouvelle méthode de cartographie de phases, basée sur la cartographie chimique en microfluorescence X. Cette méthode nous a permis à la fois d'identifier, de quantifier la composition chimique et d'estimer la proportion des différentes phases minérales présentes dans les échantillons.

Comme le montre ce résumé des différentes techniques utilisées, cette thèse, en plus de sa composante géologique, est caractérisée par une importante composante analytique. Celle-ci est marquée notamment par le développement de deux nouvelles méthodes d'analyses chimiques, dont l'utilisation (particulièrement la méthode de cartographie) ne sera pas limitée uniquement à la géologie et pourra être étendue à de nombreuses autres disciplines, avec des applications aussi bien dans les domaines fondamentaux que dans les domaines appliqués à l'industrie (publication en cours).

La synthèse des résultats obtenus va maintenant être présentée en replaçant chronologiquement les différentes interprétations faites grâce à l'étude des péridotites et les serpentinites. Nous montrons notamment quelles précisions ces résultats apportent au modèle d'évolution géodynamique de l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie défini préalablement par Cluzel *et al.* (2001).

Synthèse Géologique.

Les résultats obtenus montrent que l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie résulte d'une évolution géodynamique complexe, caractérisée par une succession de processus magmatiques, métamorphiques et d'altération. L'étude des péridotites, échantillonnées dans les différents massifs composant l'ophiolite, montrent que sa formation résulte tout d'abord de processus à la ride. L'ouverture du Bassin Sud-Loyauté s'effectue durant la période allant du Campanien au Paléocène, parallèlement au retrait de la subduction de la subduction Pacifique (fig. S.1; Cluzel *et al.*, 2001; Schellart *et al.*, 2006; Whattam *et al.*, 2008). Les études de Eissen *et al.* (1998) et de Cluzel *et al.* (2001) montrent que les MORB constituant la majeure partie de l'unité de Poya se sont formés durant cette période. Les résultats obtenus par notre étude géochimique des péridotites montrent que ces MORB sont à l'équilibre avec les lherzolites composant les massifs du Nord (Tiébaghi, Poum et les Iles Bélep). La formation des lherzolites et des basaltes

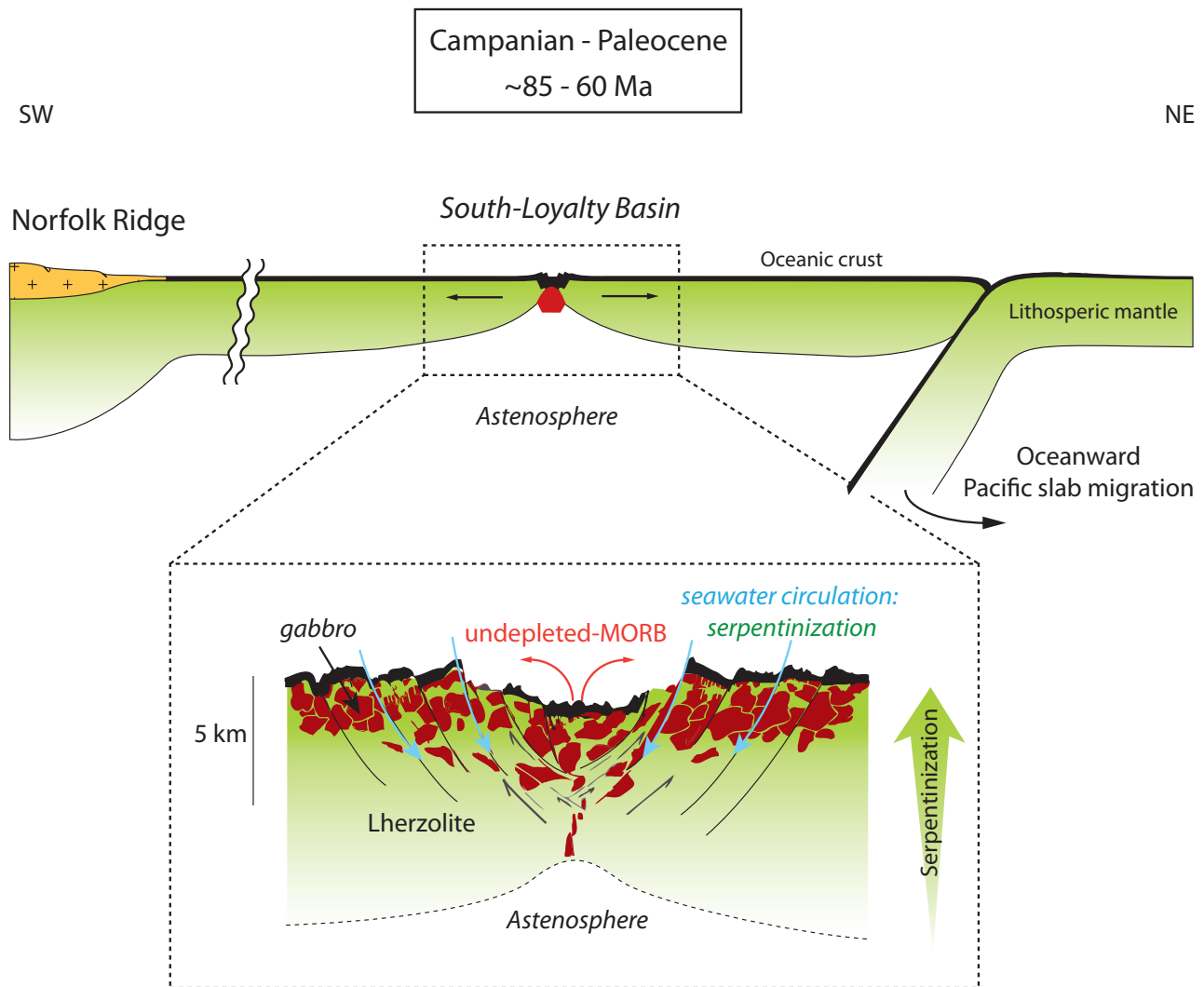


Figure S.1: Campanien-Paléocène: Cette période marque l'ouverture des différents bassins marginaux dans le Sud-Ouest Pacifique incluant le bassin Sud-Loyauté. Nos résultats montrent que les MORB formés durant cette période correspondent au liquide à l'équilibre avec les lherzolites des massifs du Nord. L'ensemble composait donc la lithosphère océanique du bassin Sud-Loyauté. Parallèlement à ce premier épisode de fusion, l'infiltration de l'eau de mer dans la croûte par le jeu des failles normales entraîne l'hydratation des péridotites conduisant au premier épisode de serpentinisation. Celui-ci se caractérise par la formation de la lizardite en remplacement de l'olivine dans les lherzolites.

océaniques associés marque le premier stade de fusion partielle ayant affecté les péridotites du complexe ophiolitique. La formation d'un résidu lherzolitique suggère que ces produits se sont formés dans un environnement de ride lente. Cette hypothèse est confirmée par le processus de refertilisation mis en évidence lors de l'analyse des lherzolites. En effet, le modèle de fusion montre qu'une petite quantité du liquide magmatique formé durant la fusion va réagir avec le manteau, provoquant un ré-enrichissement marqué en terres rares légères (Ulrich *et al.*, 2010). Ce processus, reflétant des périodes de faible activité magmatique durant lesquelles le liquide stagne et réagit avec le manteau environnant, est caractéristique d'un environnement de ride lente (Müntener *et al.*, 2004). De plus, basés sur des contraintes cinématiques et géologiques

dans le sud-ouest Pacifique, les travaux de Schellart *et al.* (2006) montrent que la vitesse d'ouverture du bassin Sud-Loyauté était inférieure à 3 cm.an^{-1} . Parallèlement à cet épisode de fusion, les circulations d'eau de mer au contact des péridotites vont être responsables du premier épisode de serpentinitisation (fig. S.1). Nos résultats montrent que cette serpentinitisation se traduit par la formation de la lizardite en remplacement des olivines dans les lherzolites. Ces résultats sont en accord avec les nombreuses études sur la serpentinitisation des péridotites en contexte abyssal, lesquelles démontrent que la lizardite à texture maillée y est systématiquement le polymorphe dominant (*e.g.* Mével, 2003).

La période de convergence débute à la limite Paléocène-Eocène ($\sim 55 \text{ Ma}$; Cluzel *et al.*, 2001; Schellart *et al.*, 2006; Whattam *et al.*, 2008). Le modèle de Schellart *et al.* (2006) explique l'origine de cette convergence par un changement du mouvement relatif entre les plaques Pacifique et Australienne. La convergence dans le bassin Sud-Loyauté se traduit par l'initiation d'une subduction à vergence nord-est, vraisemblablement à (ou à proximité de) l'axe de la ride océanique (fig. S.2; Whattam *et al.*, 2008; Ulrich *et al.*, 2010). Insergueix-Filippi *et al.* (2000)

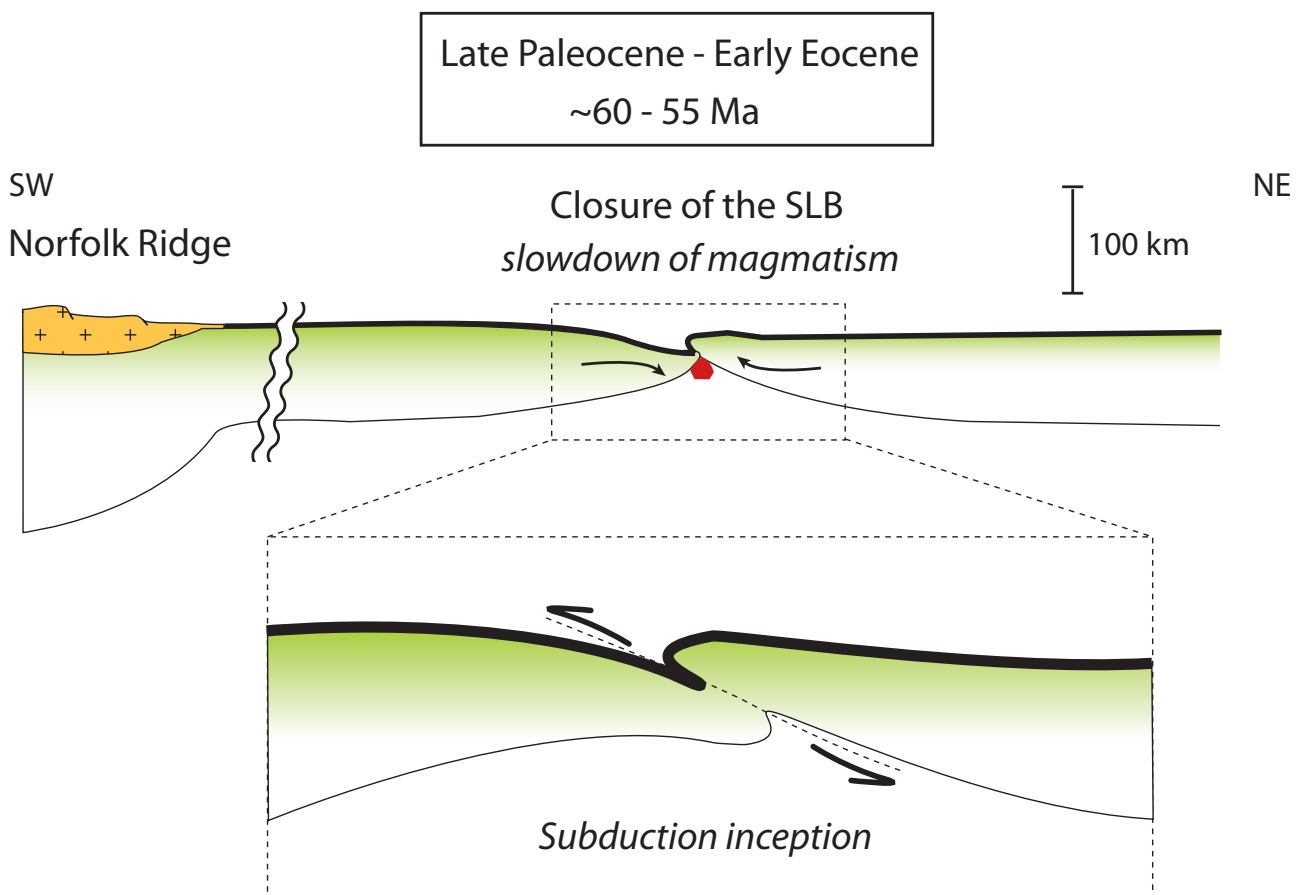


Figure S.2: Paléocène supérieur-Éocène inférieur: Cette période marque l'initiation de la subduction à (ou à proximité de) l'axe de la ride, provoqué par un changement du mouvement relatif entre les plaques Pacifique et Australienne (Schellart *et al.*, 2006).

montrent que le magmatisme de la ride est progressivement remplacé par un magmatisme de type boninitique dans l'avant-arc. Nos résultats sont en accord avec cette hypothèse. En effet, les résultats du chapitre III démontrent que les harzburgites composant la majeure partie de l'ophiolite se sont formées en position d'avant-arc. Le modèle géochimique illustre que les compositions très appauvries en terres rares de ces harzburgites résultent d'une fusion hydratée appliquée à une source ayant déjà subi un épisode de fusion partielle (*i.e.* les lherzolites; fig. S. 3). Les liquides magmatiques produits par cette fusion ont des compositions en terres rares similaires à celles des boninites affleurant en Nouvelle-Calédonie. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Marchesi *et al.*, (2009) qui associent les cumulats du Massif du Sud à une activité magmatique d'avant arc.

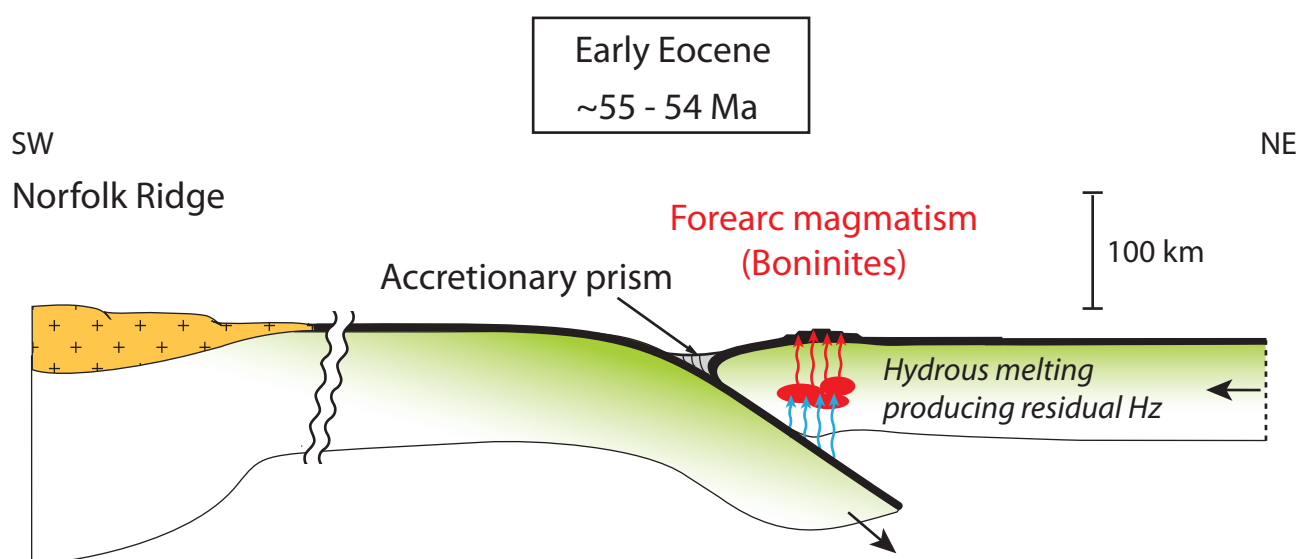


Figure S.3: Eocène inférieur: L'initiation de la subduction à la ride se traduit par un nouvel épisode de fusion des péridotites en position d'avant-arc. La chaleur résiduelle de l'activité de la dorsale entraîne la formation des boninites et de leur résidu à l'équilibre, les harzburgites.

En partie contemporain du magmatisme boninitique (Insergueix-Filippi *et al.*, 2000), le magmatisme d'arc se développe, entraînant la formation de l'arc des Loyauté (Cluzel *et al.*, 2001). La subduction va ensuite évoluer de façon classique durant l'Éocène. Le manteau devenant alors de plus en plus froid au fur et à mesure de la subduction, le magmatisme dans l'avant-arc va progressivement cesser. Une fois le magmatisme terminé dans l'avant-arc, les fluides relargués de la plaque plongeante vont circuler dans le coin mantellique sus-jacent. Cette circulation de fluides est à l'origine de la serpentinisation des harzburgites (fig. S.4). Cette serpentinisation s'effectuant par le dessous de la séquence ophiolitique, les péridotites en contact direct avec la plaque plongeante ont été les plus affectées. A ce stade, les serpentines produites sont également de la lizardite, à distinguer de celle produite à la ride.

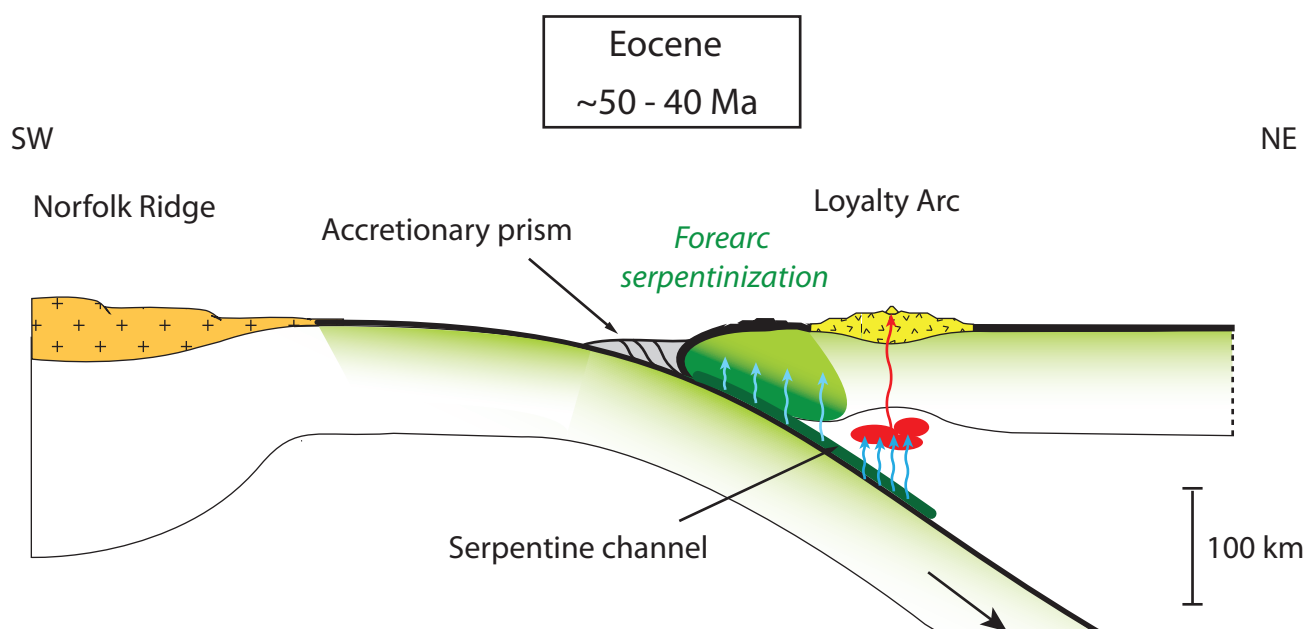


Figure S.4: Eocène: Durant cette période, la subduction évolue de façon classique. Le magmatisme dans l'avant-arc cesse progressivement et le magmatisme d'arc se développe, entraînant la formation de l'arc des Loyauté. Les fluides issus de la plaque plongeante vont circuler dans le manteau sus-jacent, hydratant les péridotites. Cette hydratation correspond au second épisode de serpentinisation à l'origine de la formation de la lizardite dans les harzburgites.

L'obduction démarre à l'Éocène moyen (~ 40 Ma; Cluzel *et al.*, 2001; Whattam *et al.*, 2008) suite à l'entrée en subduction de la ride de Norfolk. L'étude des inclusions de fluides contenues dans les métapélites de l'unité du Diahot montre qu'elle a subi une décompression isotherme lors de son exhumation (~ 420°C; Potel *et al.*, 2006). Cette remontée rapide va entraîner l'advection de chaleur sous l'ophiolite. Les fluides chauds associés à ces roches vont alors circuler à la base de l'ophiolite, entraînant la formation des veines d'antigorite par recristallisation de la lizardite pré-existante (fig. S.5). L'exhumation des roches métamorphiques n'a eu lieu que dans la région nord-est de la Nouvelle-Calédonie, ce qui explique que ces veines d'antigorite observées dans la semelle serpentineuse ne soient observées qu'à la base des klippes localisées le long de la côte Ouest.

La mise en place de l'ophiolite sur la ride de Norfolk se poursuit jusqu'à la limite Eocène-Oligocène (~ 34 Ma). Durant cette période, le dernier épisode de serpentinisation, caractérisé par la cristallisation du chrysotile sous la forme de petites veinules de type "crack seal" (Andréani, 2003), se forme dans la semelle serpentineuse en remplacement des deux précédentes générations de serpentine. Les données en isotopie de l'oxygène suggèrent que ce chrysotile s'est formé à une température d'environ 250°C à partir de la circulation de fluides météoriques à la base de l'ophiolite.

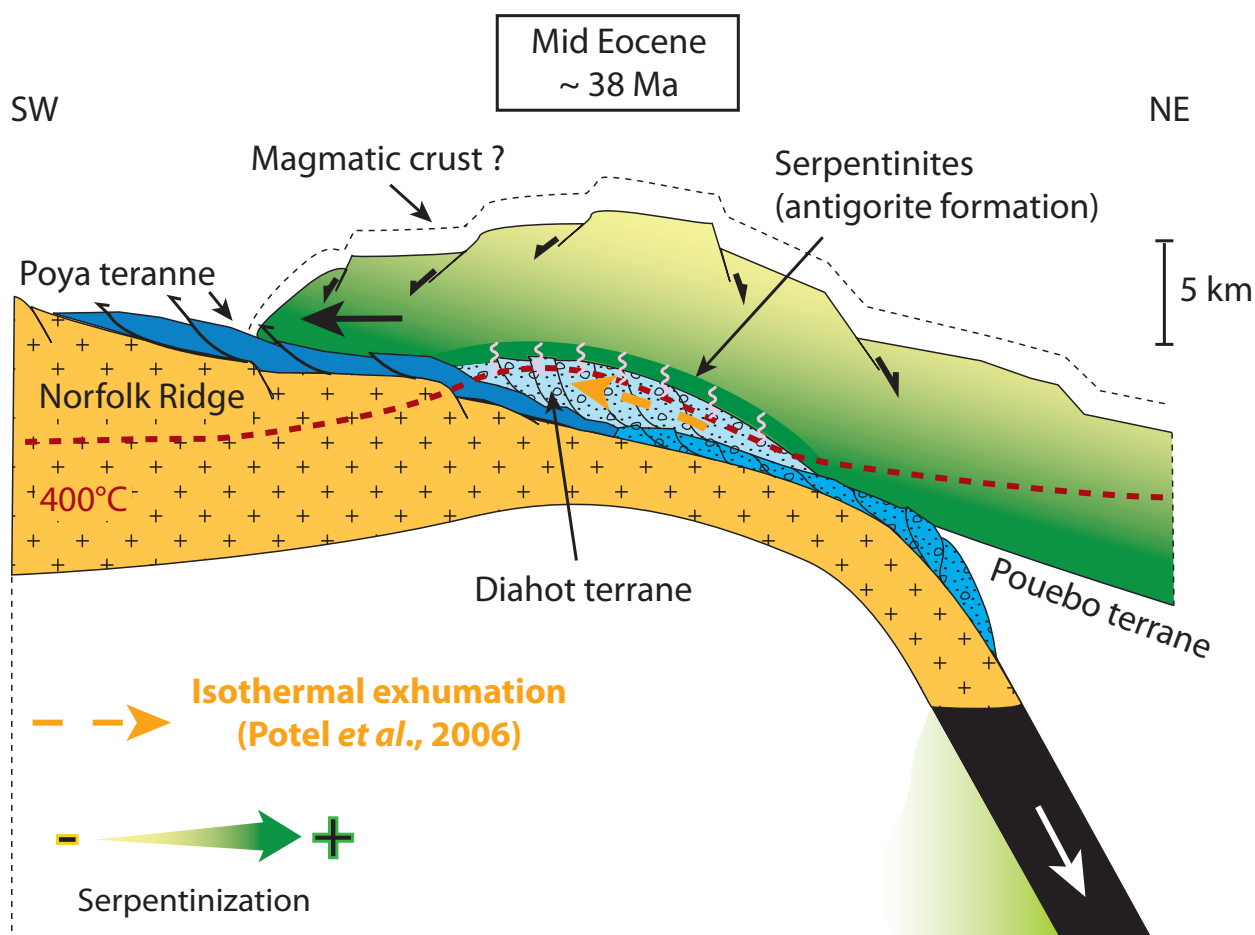


Figure S.5: Eocène moyen (Bartonien): La remontée rapide des roches métamorphiques de l'unité du Diahot entraîne l'advection de chaleur sous l'ophiolite. Les fluides chauds associés à ces roches vont alors circuler à la base de l'ophiolite, entraînant la formation des veines d'antigorite par recristallisation de la lizardite pré-existante.

Depuis son obduction sur la ride de Norfolk, L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie est soumise à une forte altération supergène due aux conditions climatiques tropicales. Cette altération est en particulier mise en évidence par le processus de latéritisation qui affecte la partie superficielle de l'ophiolite (Trescasses, 1969; 1973). En parallèle, les études précédentes (Dubacq, 2005; Audet, 2008) ont montré que dans le massif du Koniambo, la semelle serpentineuse était caractérisée par la formation de grandes quantités de magnésite et de silice amorphe. Les études de ces auteurs ont également montré que les serpentinites présentaient des compositions enrichies en terres rares, à l'exception d'une forte anomalie négative en cérium. Notre étude met en évidence l'aspect récurrent de ces formations à l'ensemble de la semelle serpentineuse des différents massifs de la côte Ouest, quel que soit le protolite initial (lherzolite ou harzburgite). De plus, nos résultats démontrent que la formation de ces phases minérales est liée au processus de latéritisation affectant la partie superficielle de l'ophiolite. La latéritisation entraîne le lessivage de la silice et du magnésium, ainsi que des terres rares, à l'exception du cérium qui reste piégé dans les latérites sous la forme de cérianite (Braun *et al.*,

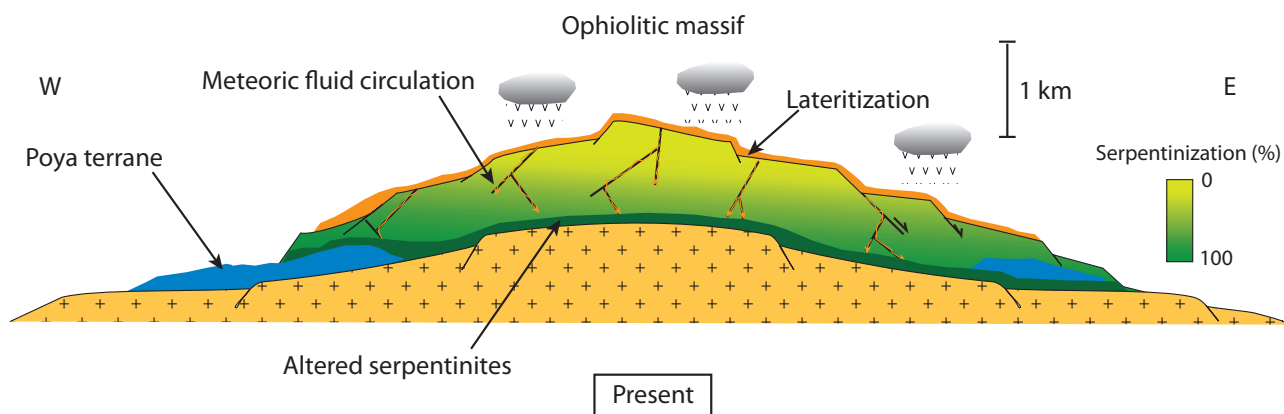


Figure S.6: Évolution post-obduction de l'ophiolite soumise à l'altération supergène. La silice, du magnésium et des terres rares (cérium exclu) sont lessivées des péridotites superficielles par le processus de latéritisation. Ces éléments, concentrés dans les fluides météoriques, vont circuler en utilisant le réseau de fractures et s'accumuler dans la semelle serpentineuse. Cette accumulation entraîne la sursaturation du milieu conduisant à la précipitation de magnésite, de silice amorphe et de talc.

1990). Ces éléments vont être ensuite transportés vers la base de l'ophiolite via la percolation de fluides riches en CO_2 atmosphérique dissous (fig. S.6). Cette hypothèse est confirmée par les concentrations importantes de ses différents éléments mesurées dans les eaux météoriques en Nouvelle-Calédonie (Barnes *et al.*, 1978). L'accumulation de ces fluides à la base de l'ophiolite entraîne la sursaturation du milieu conduisant à la formation de la magnésite, dans les fractures mais également en remplacement de la serpentine. La cristallisation de la magnésite s'accompagne de la formation de silice amorphe, probablement aqueuse, pouvant localement cristalliser sous la forme de calcédoine. Nos résultats en cartographies de phases montrent que la circulation de la silice dans les fractures au sein de la serpentine est responsable de la déstabilisation de la serpentine, aboutissant à la formation de talc.

Conclusions.

L'étude de l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie, basée sur une approche à la fois pétrologique, géochimique et minéralogique, montre que celle-ci a été affectée tout au long de son évolution par de multiples processus magmatiques, métamorphiques et d'altération.

Les analyses géochimiques effectuées sur les péridotites démontrent que l'ophiolite résulte de la succession de deux processus de fusion: (1) un premier en contexte de ride durant l'ouverture du bassin Sud Loyauté. Cette fusion aboutit à la formation des basaltes océaniques de l'unité de Poya et de leur résidu associé, les lherzolites des massifs du Nord; (2) et un second en contexte supra-subductif, lors de l'initiation de la subduction à (ou à proximité de) l'axe de la ride. Ce second épisode de fusion entraîne la formation des boninites et de leur résidu associé, les harzburgites, composant la majeure partie de l'ophiolite.

Parallèlement à ces événements magmatiques, les péridotites vont subir une serpentinisation caractéristique des différents environnements dans lesquels l'ophiolite a évolué: Quatre épisodes de serpentinisation ont ainsi pu être mis en évidence, lesquels correspondent à:

- la formation de la lizardite par interaction des lherzolites avec l'eau de mer en contexte de ride durant l'ouverture de bassin Sud Loyauté (serpentinisation *per descensum*);
- la formation de la lizardite au sein des harzburgites par la circulation de fluides métasomatiques extraits de la plaque plongeante durant la subduction Éocène (serpentinisation *per ascensum*). Ce modèle modifie celui proposé par Orloff (1968) qui considérait la serpentinisation *per ascensum* comme résultante de l'obduction;
- la formation de l'antigorite par la circulation de fluides métasomatiques associées à la remontée isotherme rapide de l'unité métamorphique du Diahot, provoquant l'advection de chaleur sous l'ophiolite;
- la formation tardive du chrysotile durant l'obduction par la circulation de fluides météoriques.

Une fois son obduction terminée (à ~34 Ma), l'ophiolite a subi une forte altération supergène due aux conditions climatiques tropicales. Cette altération se manifeste par un processus de latéritisation entraînant le lessivage de la silice, du magnésium et des terres-rares dans les péridotites de la partie superficielle de l'ophiolite. Ces éléments vont être transportés par la percolation des fluides météoriques jusqu'à la semelle serpentineuse où ils vont s'accumuler et finalement reprécipiter par sursaturation sous la forme de magnésite, silice amorphe et talc.

Perspectives.

Le premier objectif à très court terme va être la publication de la méthode de cartographie par microfluorescence X, ainsi que des résultats obtenus grâce à l'utilisation de cette méthode.

Le reste des perspectives concerne essentiellement la partie serpentinitisation/altération de cette thèse, pour laquelle de nombreux travaux restent à faire, notamment (1) effectuer une étude structurale afin de déterminer le lien entre la tectonique et la serpentinitisation (principalement le chrysotile). (2) Approfondir l'étude sur les isotopes stables présentés dans ce manuscrit et les associer avec les analyses en cours pour les isotopes du carbone, notamment sur la magnésite. Afin d'être complet sur l'isotopie des éléments stables, il serait intéressant d'obtenir des données sur la silice amorphe. (3) Il serait également intéressant d'effectuer des analyses en terres rares dans la silice et dans la magnésite, afin de voir si l'une des deux correspond à la phase porteuse conduisant à l'enrichissement marqué décrit en roche totale.

Bibliographie

A

- Abu-Jaber, N. et Kimberley, M., 1992. Origin of ultramafic-hosted vein magnesite deposits. *Ore Geology Reviews*, 7(3): 155-191.
- Agrinier, P., Hékinian, R., Bideau, D. et Javoy, M., 1995. O and H stable isotope compositions of oceanic crust and upper mantle rocks exposed in the Hess Deep near the Galapagos Triple Junction. *Earth Planetary Science Letters*, 136(3-4): 183-196.
- Agrinier, P., Cornen, G. et Beslier, M., 1996. Mineralogical and oxygen isotopic features of serpentinites recovered from the ocean/continent transition in the Iberia Abyssal Plain. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 149: 541-552.
- Agrinier, P. et Cannat, M., 1997. Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N). *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 153: 381-388.
- Ahmed, A., Arai, S., Abdel-Aziz, Y. et Rahimi, A., 2005. Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Research*, 138(3-4): 225-234.
- Aitchison, J., Clarke, G., Meffre, S. et Cluzel, D., 1995. Eocene arc-continent collision in New Caledonia and implications for regional southwest Pacific tectonic evolution. *Geology*, 23(2): 161.
- Aitchison, J., Ireland, T.R., Clarke, G., Cluzel, D., Davis, A.M., et Meffre, S., 1998. Regional implications of U/Pb SHRIMP age constraints on the tectonic evolution of New Caledonia. *Tectonophysics*, 299(4): 333-343.
- Ali, J. et Aitchison, J., 2000. Significance of palaeomagnetic data from the oceanic Poya Terrane, New Caledonia, for SW Pacific tectonic models. *Earth Planetary Science Letters*, 177(3-4): 153-161.
- Ali, J. et Aitchison, J., 2002. Paleomagnetic-tectonic study of the New Caledonia Koh Ophiolite and the mid-Eocene obduction of the Poya Terrane. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 45(3): 313-322.
- Alt, J. et Shanks, W., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67(4): 641-653.
- Anders, E. et Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements- Meteoritic and solar. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53(1): 197.
- Andréani, M., 2003. Les microstructures de déformation des serpentines et la partition sismique-asismique: exemple de la Californie. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble: pp. 216.
- Andréani, M., Grauby, O., Baronnet, A. et Munoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *European Journal of Mineralogy*, 20(2): 159-171.

- Andréani, M., Mevel, C., Boullier, A. et Escartin, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(2): doi:10.1029/2006GC001373.
- Anonyme, 1972. Penrose Field Conference on ophiolites. *Geotimes*, 17(24-25).
- Aries, S., Valladon, M., Polvé, M. et Dupré, B., 2000. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter*, 24(1): 19-31.
- Arndt, N., 2003. Komatiites, kimberlites, and boninites. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B6): 1-11.
- Audet, M.-A., 2008. Le massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie Formation et obduction d'un complexe ophiolitique du type SSZ. Enrichissement en nickel, cobalt et scandium dans les profils résiduels. Thèse, Université de la Nouvelle-Calédonie et Université du Québec à Montréal: pp. 355.
- Auzende, A., 2003. Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble: pp. 264.
- Auzende, A., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C. et Guyot, F., 2004. High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(5): 269-277.
- Auzende, J., Van de Beuque, S., Régnier, M., Lafoy, Y. et Symonds, P., 2000. Origin of the New Caledonian ophiolites based on a French-Australian seismic transect. *Marine Geology*, 162(2): 225-236.
- Auzende, J.-M., Pelletier, B., Eissen, J.-P. et Taylor, B., 1995. In: B. Taylor (Editor), *Bach-Arc Basins: Tectonics and Magmatism*. Plenum Press, New York: pp. 139-175.
- Avias, J., 1967. Overthrust structure of the main ultrabasic new caledonian massives. *Tectonophysics*, 4(4-6): 531-541.

B

- Bach, W., Garrido, C., Paulick, H., Harvey, J. et Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: first insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(9): doi:10.1029/2004GC000744.
- Bailey, S., 1988. X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine and chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 36(3): 193-213.
- Barnes, I., O'Neil, J. et Trescases, J., 1978. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42: 144-145.

- Barnes, J.D., Paulick, H., Sharp, Z., Bach, W. et Beaudoin, G., 2009. Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{37}\text{Cl}$) evidence for multiple fluid histories in mid-Atlantic abyssal peridotites (ODP Leg 209). *Lithos*, 110(1-4): 83-94.
- Baronnet, A. et Devouard, B., 1996. Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine. *Journal of crystal growth*, 166(1-4): 952-960.
- Baronnet, A., Mellini, M. et Devouard, B., 1994. Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21(5): 330-343.
- Barrat J., Keller F., Amossé J., Taylor R., Nesbitt R. et Hirata T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20(1): 133-139.
- Barth, M., Mason, P., Davies, G. et Drury, M., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: A snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge. *Lithos*, 100(1-4): 234-254.
- Baumann, F., Rougier, Y., Ambrosi, J. et Robineau, B., 2007. Pleural mesothelioma in New Caledonia: An acute environmental concern. *Cancer Detection and Prevention*, 31(1): 70-76.
- Bebout, G., 1995. The impact of subduction-zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling. *Chemical Geology*, 126(2): 191-218.
- Bébout, G. et Barton, M., 1989. Fluid flow and metasomatism in a subduction zone hydrothermal system; Catalina schist terrane, California. *Geology*, 17(11): 976-980.
- Bédard, J., 1999. Petrogenesis of boninites from the Betts Cove ophiolite, Newfoundland, Canada: identification of subducted source components. *Journal of Petrology*, 40(12): 1853-1889.
- Benson, W.N., 1926. The tectonic conditions accompanying the intrusion of basic and ultrabasic igneous rocks. *Memoirs of the National Academy of Sciences*, 19: 90 pp.
- Berman, R., 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology*, 29(2): 445-522.
- Berman, R., Engi, M., Greenwood, H. et Brown, T., 1986. Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: a review with application the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Petrology*, 27(6): 1331-1364.
- Bizimis, M., Salters, V. et Bonatti, E., 2000. Trace and REE content of clinopyroxenes from supra-subduction zone peridotites. Implications for melting and enrichment processes in island arcs. *Chemical Geology*, 165(1-2): 67-85.
- Bodinier, J.-L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C. et Fabirès, J., 1990. Mechanisms of Mantle Metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz Orogenic Peridotite. *Journal of Petrology*, 31(3): 597-628.

- Bonatti, E., Lawrence, J. and Morandi, N., 1984. Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content. *Earth Planetary Science Letters*, 70: 88-94.
- Bose, K. et Ganguly, J., 1995. Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes. *Earth Planetary Science Letters*, 136(3-4): 109-121.
- Bouachrine, L., 1994. Problèmes des concentrations d'amiante liées aux serpentinsations. Application au complexe ophiolitique Protérozoïque Supérieur des Khzama (Siroua Nord, Anti-Atlas central, Maroc). Thèse, Université de Nancy, Nancy: pp. 216.
- Boudier, F. et Nicolas, A., 1985. Harzburgite and lherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments. *Earth Planetary Science Letters*, 76(1-2): 84-92.
- Bowen, N., 1927. The origin of ultrabasic and related rocks. *American Journal of Science*, 14: 89-108.
- Bowen, N. et Tuttle, O., 1949. The system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geological Society of America Bulletin*, 60(3): 439-460.
- Braun, J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54(2): 781-795.
- Bromiley, G. et Pawley, A., 2003. The stability of antigorite in the systems $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH) and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MASH): The effects of Al^{3+} substitution on high-pressure stability. *American Mineralogist*, 88(1): 99-108.
- Brongniart, A., 1813. Essai d'une classification minéralogique des roches mélangées. *Journal des Mines*, 199: 5-48.
- Brongniart, A., 1821. Sur le gisement ou position relative des ophiolites, euphotides, jaspes, etc. dans quelques parties des Apennins. *Annales des Mines*, 6(1): 177-238.
- Burkhard, D. et O'Neil, J., 1988. Contrasting serpentinization processes in the eastern Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99(4): 498-506.

C

- Cameron, W.E., McCulloch, M.T. et Walker, D.A., 1983. Boninite petrogenesis: Chemical and Nd-Sr isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 65 (1): 75-89.
- Cameron, W., 1989. Contrasting tholeiite-boninite associations from New Caledonia. In: A.J. Crawford (Editor), *Boninites*. Uniwinn Hyman, London: 314-338.
- Campbell, H.J., Grant, J. et Paris, J.P., 1985. Geology of the Moindou-Téremba area, New Caledonia. Stratigraphy and structure of the Téremba Group (Permian-Lower Triassic) and the 'Baie de Saint-Vincent' Group (Upper Triassic-Lower Jurassic). *Bulletin du BRGM*, 1: 19-36.

- Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 98(B3): 4163-4172.
- Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., et Humler, E., 1995. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22–24 N). *Geology*, 23(1): 49-52.
- Cannat, M., Lagabriele, Y., Bougault, H., Casey, J., de Coutures, N., Dmitriev, L., et Fouquet, Y., 1997. Ultramafic and gabbroic exposures at the Mid-Atlantic Ridge: Geological mapping in the 15 N region. *Tectonophysics*, 279(1-4): 193-213.
- Caruso, L. et Chernosky, J., 1979. The stability of lizardite. *Canadian Mineralogist*, 17(4): 757-769.
- Cassard, D. et al., 1981. Structural classification of chromite pods in southern New Caledonia. *Economic Geology*, 76(4): 805-831.
- Ceuleneer, G., 2004. Mantle mapped in the desert. *Nature*, 432(7014): 156-157.
- Charlou, J., Donval, J.-P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. et Holm, N., 2002b. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4): 345-359.
- Chauvel, C., Bureau, S. et Poggi, C., 2010. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, in press.
- Chazot, G., Lowry, D., Menzies, M. et Matthey, D., 1997. Oxygen isotopic composition of hydrous and anhydrous mantle peridotites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61(1): 161-169.
- Chernosky, J., 1973. An experimental investigation of the serpentine and chlorite group minerals in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. PhD, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. pp. 130.
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G. et Vetusch Zuccolini, M., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry*, 19(5): 787-802.
- Clarke, G., Aitchison, J. et Cluzel, D., 1997. Eclogites and blueschists of the Pam Peninsula, NE New Caledonia: a reappraisal. *Journal of Petrology*, 38(7): 843–876.
- Cluzel, D., 1996. Affinités intra-océaniques des métavolcanites de l'Unité de la Boghen (ex-“anté-Permien” de Nouvelle-Calédonie, Pacifique SW). Conséquences paléogéographiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 323: 657-664.
- Cluzel, D., Aitchison, J., Clarke, G., Meffre, S. et Picard, C., 1994. Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 319: 683-688.

- Cluzel, D., Aitchison, J. et Picard, C., 2001. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics*, 340(1-2): 23-59.
- Cluzel, D. et Meffre, S., 2002. L'unité de la Boghen (Nouvelle-Calédonie, Pacifique sudouest): un complexe d'accrétion jurassique. Données radiochronologiques préliminaires U-Pb sur les zircons détritiques. *Comptes Rendus Geoscience*, 334: 867-874.
- Cluzel, D., Meffre, S., Maurizot, P. et Crawford, A.J., 2006. Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific: evidence from pre-obduction dikes in the ophiolite of New Caledonia. *Terra Nova*, 18(6): 395-402.
- Cluzel, D. et al., 1997. La nappe de Poya (ex-formation des Basaltes) de Nouvelle-Calédonie (Pacifique Sud-Ouest) : un plateau océanique Campanien-Paléocène supérieur obducté à l'Eocène supérieur. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, 324(6): 443-451.
- Coleman, R., 1971. Petrologic and Geophysical Nature of Serpentinites. *Bulletin of the Geological Society of America*, 82: 897-918.
- Collot, J.-Y., Rigolot, P. et Missègue, F., 1986. Geologic structure of the Northern New Caledonia ridge, as inferred from magnetic and gravity anomalies. *Tectonics* 7, 991-1013.
- Collot, J.-Y., Rigolot, P. et Missegue, F., 1988. Geologic structure of the northern New Caledonia Ridge, as inferred from magnetic and gravity anomalies. *Tectonics*, 7(5): 991-1013.
- Collot, J.-Y. et Missègue, F., 1988. Extension de la formation des basaltes de la côte ouest et de la zone d'enracinement des péridotites dans le Grand Lagon Nord de la Nouvelle Calédonie : données géophysiques. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, 303(II): 1437-1442.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology*, 119 (1-4): 115-138.
- Crawford, A., Beccaluva, L. et Serri, G., 1981. Tectono-magmatic evolution of the West Philippine-Mariana region and the origin of boninites. *Earth Planetary Science Letters*, 54(2):346-356.
- Crawford, A., Meffre, S. et Symonds, P., 2003. 120 to 0 Ma tectonic evolution of the southwest Pacific and analogous geological evolution of the 600 to 220 Ma Tasman Fold Belt System. *Geological Society of Australia Special Publication*, 22: 377-397.
- Cressey, B. et Zussman, J., 1976. Electron microscopic studies of serpentinites. *Canadian Mineralogist*, 14(3): 307-313.
- Cross, T. et Pilger, R., 1982. Controls of subduction geometry, location of magmatic arcs, and tectonics of arc and back-arc regions. *Geological Society of America Bulletin*, 93(6): 545-562.

D

- Da Costa, R., Barriga, F.J.A.S., Viti, C., Mellini, M. et Wicks, F.J., 2008. Antigorite in deformed serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge. *European Journal of Mineralogy*, 20(4): 563-572.
- Dabitizas, S.G., 1980. Petrology and genesis of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Economic Geology*, 75: 1138-1151.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M. et Chauvel, C., 2009. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology*, 262: 262-277.
- Devouard, B., 1995. Structure et croissance cristalline du chrysotile et des serpentines polygonales. Thèse, Université d'Aix-Marseille 3, Aix-en-Provence: pp. 181.
- Dia, A., Chauvel, C., Bulourde, M. et Gérard, M., 2006. Eolian contribution to soils on Mount Cameroon: Isotopic and trace element records. *Chemical Geology*, 226(3-4): 232-252.
- Dick, H. et Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(1): 54-76.
- Dilek, Y., 2003. Ophiolite concept and its evolution. In: Y. Dilek and S. Newcomb (Editors), *Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought*, Geological Society of America Special Paper: 1-16.
- Dilek, Y., Furnes, H. et Shallo, M., 2007a. Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust. *Lithos*, 100: 174-209.
- Dubois-Côté, V., Hebert, R., Dupuis, C., Wang, C., Li, Y. et Dostal, J., 2005. Petrological and geochemical evidence for the origin of the Yarlung Zangbo ophiolites, southern Tibet. *Chemical Geology*, 214(3-4): 265-286.
- Dulski, P., 1994. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(3-4): 194-203.

E

- Eggins, S. et al., 1997. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134(4): 311-326.

- Eissen, J.-P., Nohara, M., Cotten, J. et Hirose, K., 1994. North Fiji Basin basalts and their magma sources. I. Incompatible element constraints. *Marine Geology*, 116(1-2): 153-178.
- Eissen, J.-P., Crawford, Anthony J, Cotten, J, Meffre, Sebastien, Bellon, H, et Delaune, M., 1998. Geochemistry and tectonic significance of basalts in the Poya Terrane, New Caledonia. *Tectonophysics*, 284(3-4): 203-219.
- Elderfield, H. et Greaves, M., 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth Planetary Science Letters*, 55: 163-170.
- Elderfield, H. et Greaves, M., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296(5854): 214-219.
- Elgawhary, S. et Lindsay, W., 1972. Solubility of silica in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 36(3): 439-442.
- Evans, B., Johannes, W., Oterdoom, H. et Trommsdorff, V., 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 56: 79-93.

F

- Fitzherbert, J., Clarke, G. et Powell, R., 2003. Lawsonite-omphacite-bearing metabasites of the Pam Peninsula, NE New Caledonia: Evidence for disrupted blueschist-to eclogite-facies conditions. *Journal of Petrology*, 44(10): 1805-1831.
- Fitzherbert, J., Clarke, G., Marmo, B. et Powell, R., 2004. The origin and PT evolution of peridotites and serpentinites of NE New Caledonia: prograde interaction between continental margin and the mantle wedge. *Journal Metamorphic Geology*, 22(4): 327-344.
- Fitzherbert, J., Clarke, G. et Powell, R., 2005. Preferential retrogression of high-P metasediments and the preservation of blueschist to eclogite facies metabasite during exhumation, Diahot terrane, NE New Caledonia. *Lithos*, 83(1-2): 67-96.
- Fouquet, Y., Charlou, J.L., Ondreas, H., Radford-Knoery, J., Donval, J.-P., Douville, E., Apprioual, R., Cambon, P., Pell, H., Landur, J.-Y., Normand, A., Ponsevera, E., German, C., Parson, L., Barriga, F., Costa, I., Relvas, J., et Ribeiro, A., 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36°14'N). *EOS*, 832.
- Frost, B. et Beard, J., 2007. On silica activity and serpentinization. *Journal of Petrology*, 48(7): 1351-1368.
- Früh-Green, G., Plas, A. et Lécuyer, C., 1996. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (Site 895). *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 147: 255-291.

Früh-Green, G., Scambelluri, M. et Vallis, F., 2001. OH isotope ratios of high pressure ultramafic rocks: implications for fluid sources and mobility in the subducted hydrous mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(2): 145-159.

G

Garbe-Schonberg, C., 1993. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 17(1): 81-97.

Ghoneim, M., Saleem, I. et Hamdy, M., 2003. Origin of magnesite veins in serpentinites from Mount El-Rubshi and Mount El-Maiyit, Eastern Desert Egypt. *Archiwum Mineralogiczne*: 41-63.

Glen, R. et Butt, B., 1981. Chrysotile asbestos at Woodsreef, New South Wales. *Economic Geology*, 76(5): 1153-1169.

Govindaraju, K., 1994. 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, 19: 1-32.

Griffis, R., 1972. Genesis of a magnesite deposit, Deloro Twp., Ontario. *Economic Geology*, 67(1): 63-71.

Grobéty, B., 2003. Polytypes and higher-order structures of antigorite: A TEM study. *American Mineralogist*, 88(1): 27-36.

Groppo, C. et Compagnoni, R., 2007a. Metamorphic veins from the serpentinites of the Piemonte Zone, western Alps, Italy: a review. *Periodico di Mineralogia*, 76: 127-153.

Groppo, C. et Compagnoni, R., 2007b. Ubiquitous fibrous antigorite veins from the Lanzo Ultramafic Massif, Internal western Alps (Italy): characterisation and genetic conditions. *Periodico di Mineralogia*, 76: 169-181.

Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D. et Compagnoni, R., 2006. Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *European Journal of Mineralogy*, 18(3): 319.

Gruau, G., Bernard-Griffiths, J. et Lécuyer, C., 1998. The origin of U-shaped rare earth patterns in ophiolite peridotites: assessing the role of secondary alteration and melt/rock reaction. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62(21-22): 3545-3560.

Guérangé, B., Lille, R. et Lozes, J., 1975. Étude géologique des terrains anté-oligocènes de la Chaîne centrale néo-calédonienne: stratigraphie, régime de sédimentation, évolution structurale et métamorphisme. *Bulletin du BRGM*: 127-137.

Guillon, J.-H., 1975. Les massifs péridotitiques de Nouvelle-Calédonie: Type d'appareil ultrabasique stratiforme de chaîne récente. *Mémoire ORSTOM*, 76: 120.

- Guillot, S., Hattori, K. et de Sigoyer, J., 2000. Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya. *Geology*, 28(3): 199.
- Guillot, S., Hattori, K.H., de Sigoyer, J., N  gler, T. et Auzende, A., 2001. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth Planetary Science Letters*, 193(1-2): 115-127.
- Guillot, S., Hattori, K.H., Agard, P., Schwartz, S. et Vidal, O., 2009. Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review. *Subduction Zone Geodynamics*: 978-3.

H

- Hansen, L., Dipple, G., Gordon, T. et Kellett, D., 2005. Carbonated serpentinite (listwanite) at Atlin, British Columbia: A geological analogue to carbon dioxide sequestration. *Canadian Mineralogist*, 43(1): 225-239.
- Hattori, K.H. et Guillot, S., 2003. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology*, 31(6): 525-528.
- Hattori, K.H. et Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(9): doi:10.1029/2007GC001594.
- Heaney, P., 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115(1): 66-74.
- Hemley, J., Montoya, J., Christ, C. et Hostetler, P., 1977a. Mineral equilibria in the MgO-SiO₂-H₂O system; I, Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. *American Journal of Science*, 277(3): 322-351.
- Hemley, J., Montoya, J., Shaw, D. et Luce, R., 1977b. Mineral equilibria in the MgO-SiO₂-H₂O system; II, Talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geologic implications in the system. *American Journal of Science*, 277(4): 353-383.
- Henderson, P., 1984. Rare earth element geochemistry, (Editor), Elsevier: pp. 510.
- Hess, H.H., 1955. Serpentine, orogeny and epeirogeny. In: *Crust of the Earth (A Symposium)*, A. Poldervaart (Editor), Geological Society of America Special Paper, 62: pp. 391-408.
- Hirata, T., Shimizu, H., Akagi, T., Sawatari, H. et Masuda, A., 1988. Precise determination of rare earth elements in geological standard rocks by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 4(6): 637-643.
- Hoeck, V., Koller, F., Meisel, T., Onuzi, K. et Kneringer, E., 2002. The Jurassic South Albanian ophiolites: MOR-vs. SSZ-type ophiolites. *Lithos*, 65(1-2): 143-164.

Hoefs, J., 1973. Stable Isotope Geochemistry, (Editor), Springer: pp. 285.

Hyndman, R. et Peacock, S., 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planetary Science Letters*, 212(3-4): 417-432.

I - J

Insergueix-Filippi, D., Dupeyrat, L., Dimo-Lahitte, A., Vergkly, P. et Bébien, J., 2000. Albanian Ophiolites II - Model of Subduction Infancy at a Mid-Ocean Ridge. *Ofioliti*, 25 (1): 47-53.

Ishii, T., Robinson, P., Mackawa, H. et Fiske, R., 1992. Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana forearc, LEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 125: 445-485.

Ishizuka, O., Kimura, J.I., Li, Y.B., Stern, R.J., Reagan, M.K., Taylor, R.N., Ohara, Y., Bloomer, S.H., Ishii, T., Hargrove, U.S., 2006. Early stages in the evolution of Izu-Bonin arc volcanism: New age, chemical, and isotopic constraints. *Earth Planetary Science Letters*, 250(1-2): 385-401.

Iyer, K., Austrheim, H., John, T. et Jamtveit, B., 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chemical Geology*, 249(1-2): 66-90.

Jain, J., Field, M., Neal, C., Ely, J. et Sherrell, R., 2000. Determination of the REE in geological reference materials DTS-1 (dunite) and PCC-1 (Peridotite) by ultrasonic and microconcentric desolvating nebulisation ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 24(1): 65-72.

Jochum, K. et Nohl, U., 2008. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. *Chemical Geology*, 253(1-2): 50-53.

Johnson, K., Dick, H. et Shimizu, N., 1990. Melting in the oceanic upper mantle: an ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research*, 95(B3): 2661-2678.

Johnson, K. et Dick, H., 1992. Open system melting and temporal and spatial variation of peridotite and basalt at the Atlantis II fracture zone. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 97(B6): 9219-9241.

Jochum, K., Rehkamper, M. et Seufert, H., 1994. Trace element analysis of basalt BIR-1 by ID-SSMS, HPLC and LIMS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 18(1): 43-51.

K

- Kasemann, S., Meixner, A., Rocholl, A., Vennemann, T., Rosner, M., Schmitt, A., et Wiedenbeck, M., 2001. Boron and Oxygen Isotope Composition of Certified Reference Materials NIST SRM 610/612 and Reference Materials JB-2 and JR-2. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3): 405-416.
- Kelemen, P., Johnson, K., Kinzler, R. et Irving, A., 1990. High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature*, 345(6275): 521-524.
- Kerrick, D., 2002. Serpentinite seduction. *Science*, 298(5597): 1344-1345.
- Kim, J. et Jacobi, R., 2002. Boninites: Characteristics and tectonic constraints, northeastern Appalachians. *Physics and Chemistry of the Earth*, 27(1-3): 109-147.
- Klein, C. et Hurlbut, C., 1993. *Manual of mineralogy (Revised)*. Wiley, New-York: pp. 681.
- Kunze, G., 1956. Die gewellte struktur des antigorits, I. *Zeitschrift für Kristallographie*, 108: 82-107.
- Kunze, G., 1958. Die gewellte struktur des antigorits, II. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110: 282-320.
- Kunze, G., 1961. Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung. *Fortschritte der Mineralogie*, 32: 206-324.
- Kyser, T., O'Hanley, D. et Wicks, F., 1999. The origin of fluids associated with serpentinization processes: evidence from stable-isotope compositions. *Canadian Mineralogist*, 37: 223-237.

L

- Lafoy, Y., Auzende, J., Smith, R. et Labails, C., 2000. Évolution géologique post-Pléistocène moyen du domaine lagonaire Néo-Calédonien méridional. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 330(4): 265-272.
- Lafoy, Y., Brodien, I., Vially, R. et Exon, N.F., 2005. Structure of the Basin and Ridge System West of New Caledonia (Southwest Pacific): A Synthesis. *Mar Geophys Res*, 26(1): 37-50.
- Lagabriele, Y. et Chauvet, A., 2008. The role of extensional tectonics in shaping Cenozoic New-Caledonia. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 179(3): 315.
- Lagabriele, Y., Maurizot, P., Lafoy, Y., Cabioch, G., Pelletier, B., Rehkamper, M., Wabete, I., et Calmant, S., 2005. Post-Eocene extensional tectonics in Southern New Caledonia (SW Pacific): insights from onshore fault analysis and offshore seismic data. *Tectonophysics*, 403(1-4): 1-28.

- Le Mée, L., Girardeau, J. et Monnier, C., 2004. Mantle segmentation along the Oman ophiolite fossil mid-ocean ridge. *Nature*, 432(11): 167-172.
- Le Roux, V., Bodinier, J-L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J-M., Vauchez, A., Riches, A.J.V., 2007. The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth Planetary Science Letters*, 259(3-4): 599-612.
- Lemaire, C., 2000. Application des spectroscopies vibrationnelles à la détection d'amiante dans les matériaux et à l'étude des serpentines. Thèse, Université de Paris 07, Paris: pp. 157.
- Lin, F.-C. et Clemency, C., 1981. The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and phlogopite at room temperature and pressure. *American Mineralogist*, 66(7-8): 801-806.

M

- Manning, C., 1997. Coupled reaction and flow in subduction zones: Silica metasomatism in the mantle wedge. In: *Fluid flow and transport in rocks: mechanisms and effects*, B. Jamveit and B.W.D. Yardley, Chapman and Hall, London: 139-148.
- Manning, C., 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planetary Science Letters*, 223(1-2): 1-16.
- Mantler, M. et Kawahara, N., 2004. How accurate are modern fundamental parameter methods? *Rigaku Journal*, 21(2): 17-25.
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Belley, F. et Ferré, E., 2009. Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chemical Geology*, 266(3-4): 180-195.
- Marini, J., Chauvel, C. et Maury, R., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(2): 216-232.
- Marroni, M., Molli, G., Montanini, A. et Tribuzio, R., 1998. The association of continental crust rocks with ophiolites in the Northern Apennines (Italy): implications for the continent-ocean transition in the Western Tethys. *Tectonophysics*, 292(1-2): 43-66.
- Mattey, D., Lowry, D. et MacPherson, C., 1994. Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth Planetary Science Letters*, 128(3-4).
- Maurizot, P., Paris, J. et Feigner, D., 1985. Paléogéographie de part et d'autre de l'accident ouest-calédonien durant la période Crétacé supérieur-Paléocène: autochtonie de la formation des basaltes de la Côte Ouest. *Géologie de la France*, 1: 53-60.
- McDonough, W. et Sun, S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4): 223-253.
- Meffre, S., Aitchison, J. et Crawford, A., 1996. Geochemical evolution and tectonic significance of boninites and tholeiites from the Koh ophiolite, New Caledonia. *Tectonics*, 15(1): 67-83.

- Mellini, M., 1982. The crystal structure of lizardite 1T; hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist*.
- Mellini, M., Trommsdorff, V. et Compagnoni, R., 1987. Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97: 147-155.
- Mellini, M. et Zanazzi, P., 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist*, 72(9-10): 943-948.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(10-11): 825-852.
- Mével, C. et Stamoudi, C., 1996. Hydrothermal alteration of the upper-mantle section at Hess Deep. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 147: 293-309.
- Middleton, A. et Whittaker, E., 1976. The structure of Povlen-type chrysotile. *Canadian Mineralogist*, 14(3): 301-306.
- Moore, D. et Rymer, M., 2007. Talc-bearing serpentinite and the creeping section of the San Andreas fault. *Nature*, 448(7155): 795.
- Moutte, J., 1979. Le massif de Tiebaghi, Nouvelle Calédonie, et ses gîtes de chromites, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris: pp. 172.
- Moutte, J., 1982. Chromite deposits of the Tiebaghi ultramafic massif, New Caledonia. *Economic Geology*, 77(3): 576.
- Muñoz, M. et al., 2008. Hyperspectral μ -XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg, Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research*, 28(4): 665-673.
- Müntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M. et Schaltegger, U., 2004. Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust–mantle relationships. *Earth Planetary Science Letters*, 221(1-4): 293-308.
- Murata, K. et al., 2009. Significance of serpentinization of wedge mantle peridotites beneath Mariana forearc, western Pacific. *Geosphere*, 5(2): 90-104.

N

- Nakamura, K. et Chang, Q., 2007. Precise determination of ultra-low (sub-ng g⁻¹) level rare earth elements in ultramafic rocks by quadrupole ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(3): 185-197.
- Navon, O. et Stolper, E., 1987. Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as chromatographic column. *Journal of Geology*, 95: 285-308.

- Ndjigui, P., Bilong, P. et Bitom, D., 2009. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of serpentinite lateritic profiles in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 53: 59-69.
- Neal, C. et Taylor, L., 1989. A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith- Evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism? *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53(5): 1035-1040.
- Nicolas, A., 1989. Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere. Kluwer, Dordrecht, 368 pp.
- Nicolas, A. et Dupuy, C., 1984. Origin of ophiolitic and oceanic lherzolites. *Tectonophysics*, 110(3-4): 177-187.
- Nicolas, A. et Boudier, F., 2003. Where ophiolites come from and what they tell us. *Geological Society of America Special Paper* 373, 152: 137.
- Niu, Y., 1997. Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges: evidence from abyssal peridotites. *Journal of Petrology*, 38(8): 1047-1074.
- Niu, Y. et Hékinian, R., 1997. Basaltic liquids and harzburgitic residues in the Garrett Transform: a case study at fast-spreading ridges. *Earth Planetary Science Letters*, 146 (1-2): 243-258.
- Niu, Y., Langmuir, C. et Kinzler, R., 1997. The origin of abyssal peridotites: a new perspective. *Earth Planetary Science Letters*, 152(1-4): 251-265.
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges. *Journal of Petrology*, 45(12): 2423-2458.

O

- O'Hanley, D., 1987. The origin of the chrysotile asbestos veins in southeastern Quebec. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 24: pp.1-9.
- O'Hanley, D., 1988. The origin of alpine peridotite-hosted, cross fiber, chrysotile asbestos deposits. *Economic Geology*, 83(2): 256-265.
- O'Hanley, D., Chernosky, J. et Wicks, F., 1989. The stability of lizardite and chrysotile. *Canadian Mineralogist*, 27(3): 483-493.
- O'Hanley, D., 1991. Fault-related phenomena associated with hydration and serpentine recrystallization during serpentinization. *Canadian Mineralogist*, 29(1): 21-35.
- O'Hanley, D., 1992. Solution to the volume problem in serpentinization. *Geology*, 20(8): 705-708.
- O'Hanley, D. et Offler, R., 1992. Characterization of multiple serpentinization, Woodsreef, New South Wales. *Canadian Mineralogist*, 30: 1113-1126.

- O'Hanley, D. et Wicks, F., 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Canadian Mineralogist*, 33(4): 753.
- O'Hanley, D., 1996. *Serpentinites: records of tectonic and petrological history*. Oxford University Press: pp. 277.
- O'Hanley, D. et Dyar, M., 1998. The composition of chrysotile and its relationship with lizardite. *Canadian Mineralogist*, 36: 727-740.
- Oehler, J., 1976. Hydrothermal crystallization of silica gel. *Bulletin of the Geological Society of America*, 87(8): 1143-1152.

P

- Paquette, J. et Cluzel, D., 2007. U–Pb zircon dating of post-obduction volcanic-arc granitoids and a granulite-facies xenolith from New Caledonia. Inference on Southwest Pacific geodynamic models. *International Journal of Earth Sciences*, 96(4): 613-622.
- Paris, J.P., 1981. *Géologie de la Nouvelle-Calédonie: Un essai de synthèse*, Mémoires du BRGM, pp. 267.
- Paris, J.P. et Lille, R., 1977. La Nouvelle-Calédonie du Permien au Miocène : données cartographiques, hypothèses géotectoniques. *Bulletin du BRGM*, 2: 79-93.
- Parkinson, I. et Pearce, J.A., 1998. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *Journal of Petrology*, 39(9): 1577-1618.
- Parkinson, I., Pearce, J.A., Thirlwall, M.F., Johnson, K. et Ingram, G., 1992. Trace element geochemistry of peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc, LEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 125(487-506).
- Pe-Piper, G., Tsikouras, B. et Hatzipanagiotou, K., 2004. Evolution of boninites and island-arc tholeiites in the Pindos Ophiolite, Greece. *Geol. Mag.*, 141(4): 455-469.
- Peacock, S., 1987. Thermal effects of metamorphic fluids in subduction zones. *Geology*, 15(11): 1057.
- Peacock, S., 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248(4953): 329-337.
- Peacock, S. et Hyndman, R., 1999. Hydrous minerals in the mantle wedge and the maximum depth of subduction thrust earthquakes. *Geophys. Res. Lett.*, 26(16): 2517–2520.
- Pearce, J., Lippard, S. et Roberts, S., 1984. Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites. *Geological Society, London, Special Publications*, 16(1): 77-94.

- Pearce, J.A., 2003. Supra-subduction zone ophiolites: The search for modern analogues. In: Y. Dilek et S. Newcomb (Editors), *Ophiolite concept and the evolution of geological thoughts*. Geological Society of America Special Paper, pp. 269-294.
- Pelletier, B., 2003. Les minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie. *Géologues*, 138: 30-38.
- Piccardo, G., Zanetti, A. et Müntener, O., 2007. Melt/peridotite interaction in the Southern Lanzo peridotite: Field, textural and geochemical evidence. *Lithos*, 94(1-4): 181-209.
- Piper, D., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 38(7): 1007-1022.
- Pohl, W., 1990. Genesis of magnesite deposits - models and trends. *Geologische Rundschau*, 79: 291-299.
- Potel, S., Mahlmann, R., Stern, W., Mullis, J. et Frey, M., 2006. Very low-grade metamorphic evolution of pelitic rocks under high-pressure/low-temperature conditions, NW New Caledonia (SW Pacific). *Journal of Petrology*, 47(5): 991-1016.
- Prichard, H., 1979. A petrographic study of the process of serpentinisation in ophiolites and the ocean crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68(3): 231-241.
- Prinzhofer, A., 1981. Structure et pétrologie d'un cortège ophiolitique: le Massif du Sud (Nouvelle Calédonie). La transition manteau-croûte en milieu océanique. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris: pp. 306.
- Prinzhofer, A. et Allègre, C., 1985. Residual peridotites and the mechanisms of partial melting. *Earth Planetary Science Letters*, 74(2-3): 251-265.

R

- Raczek, I., Stoll, B., Hofmann, A. et Jochum, K., 2001. High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter*, 25(1): 77-86.
- Rampone, E., Piccardo, G. et Hofmann, A., 2008. Multi-stage melt–rock interaction in the Mt. Maggiore (Corsica, France) ophiolitic peridotites: microstructural and geochemical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(4): 453-475.
- Ranero, C., Villaseñor, A., Morgan, J. et Weinrebe, W., 2005. Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6: doi:10.1029/2005GC000997.
- Rautenschlein, M., Jenner, G.A., Hertogen, J., Hofmann, A.W., Kerrich, R., Schmincke, H.U., et White, W.M., 1985. Isotopic and trace element composition of volcanic glasses from the Akaki Canyon, Cyprus: implications for the origin of the Troodos ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters*, 75(4): 369-383.

- Roubault, M., 1963. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant, Lamarre-Poinat Ligugé: pp. 365.
- Rumble, D. et Hoering, T., 1994. Analysis for oxygen and sulfur isotope ratios in oxide and sulfide minerals by spot heating with a carbon dioxide laser in a fluorine atmosphere. *Accounts of Chemical Research*, 27: 237-241.
- Rüpke, L., Morgan, J., Hort, M. et Connolly, J., 2002. Are the regional variations in Central American arc lavas due to differing basaltic versus peridotitic slab sources of fluids? *Geology*, 30(11): 1035.

S

- Sakai, R., Kusakabe, M., Noto, M. and Ishii, T., 1990. Origin of waters responsible for serpentinization of the Izu-Ogasawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 100(1-3): 291-303.
- Sander, M. et Black, J., 1988. Crystallization and recrystallization of growth-zoned vein quartz crystals from epithermal systems; implications for fluid inclusion studies. *Economic Geology*, 83(5): 1052-1060.
- Scambelluri, M. et Philippot, P., 2001. Deep fluids in subduction zones. *Lithos*, 55(1-4): 213-227.
- Schellart, W., Lister, G. et Toy, V., 2006. A Late Cretaceous and Cenozoic reconstruction of the Southwest Pacific region: tectonics controlled by subduction and slab rollback processes. *Earth Science Reviews*, 76(3-4): 191-233.
- Schulze, R.K., Hill, M.A., Field, R.D., Papin, P.A., Hanrahan, R.J., et Byler, D.D., 2004. Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM. *Energy Conversion and Management*, 45(20): 3169-3179.
- Schwartz, S., Allemand, P. et Guillot, S., 2001. Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, 342(1-2): 193-206.
- Sécher, D., 1981. Les lherzolites ophiolitiques de Nouvelle-Calédonie et leurs gisements de chromites. Thèse, Université de Nantes, Nantes: pp. 254.
- Sharp, Z., 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54: 1353-1357.
- Sharp, Z., 1992. In situ laser microprobe techniques for stable isotope analysis. *Chemical Geology*, 101: 3-19.
- Sharp, Z., Atudorei, V. et Durakiewicz, T., 2001. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chemical Geology*, 178(1-4): 197-210.

- Shaw, D., 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 34(2): 331–340.
- Shaw, D., 2000. Continuous (dynamic) melting theory revisited. *Canadian Mineralogist*, 38(5): 1041-1063.
- Sherlock, R. et Logan, M., 1995. Silica-carbonate alteration of serpentinite; implications for the association of mercury and gold mineralization in Northern California. *Exploration and Mining Geology*, 4(4): 395-409.
- Smellie, J., Stone, P. et Evans, J., 1995. Petrogenesis of boninites in the Ordovician Ballantrae Complex ophiolite, southwestern Scotland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 69(3-4): 323-342.
- Smith, E. et Dent, G., 2005. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Wiley, New York: pp. 210.
- Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R. et Mavrogenes, J., 2004. Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic crust; insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia. *Chemical Geology*, 206(1-2): 21-42.
- Spandler, C., Rubatto, D. et Hermann, J., 2005. Late Cretaceous-Tertiary tectonics of the southwest Pacific: Insights from U-Pb sensitive, high-resolution ion microprobe (SHRIMP) dating of eclogite facies rocks from New Caledonia. *Tectonics*, 24(3).
- Spinnler, G.E., HRTEM study of antigorite, pyroxene, serpentine reactions and chlorite. Thèse, Université de l'Etat d'Arizona, Arizona: pp. ??.
- Stamoudi, C., 2002. Processus de serpentinisation des péridotites de Hess-Deep (leg 147, site 895) et de la zone MARK (leg 153, site 920): approche chimique et minéralogique. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6: pp: 372.
- Stanger, G., 1985. Silicified serpentinite in the Semail nappe of Oman. *Lithos*, 18: 13-22.
- Steinmann, G., 1927. Der ophiolitischen Zonen in der mediterranen Kettengebirgen. 14th International Geological Congress in Madrid, 2: 638-667.
- Stolper, E. et Newman, S., 1994. The role of water in the petrogenesis of Marina trough magmas. *Earth Planetary Science Letters*, 121(3-4): 293-325.

T

- Takazawa, E., Frey, F., Shimizu, N. et Obata, M., 2000. Whole rock compositional variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): are they consistent with a partial melting process? *Geochimica Cosmochimica Acta*, 64(4): 695-716.
- Takazawa, E., Frey, F., Shimizu, N., Obata, M. et Bodinier, J.-L., 1992. Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. *Nature*, 359(6390): 55-58.

- Takazawa, E., Okayasu, T. et Satoh, K., 2003. Geochemistry and origin of the basal lherzolites from the northern Oman ophiolite (northern Fizh block). *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(2): doi:10.1029/2001GC000232.
- Tartarotti, P., Susini, S., Nimis, P. et Ottolini, L., 2002. Melt migration in the upper mantle along the Romanche Fracture Zone (Equatorial Atlantic). *Lithos*, 63(3-4): 125-149.
- Taylor, R., 1977. Water/rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths. *Journal of the Geological Society of London*, 133: 509-558.
- Teir, S., Kuusik, R., Fogelholm, C. et Zevenhoven, R., 2007. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing*, 85(1-3): 1-15.
- Thayer, T.P., 1967. Chemical and structural relations in ultramafic and feldspathic rocks in Alpine intrusive complexes. In: P.J. Wyllie (Editor), *Ultramafic rocks*, Wiley, New York: 222-238.
- Thomsen, V., 2007. Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence. *Spectroscopy*, 22 (5): 46-58.
- Trescases, J., 1969. Premières observations sur l'altération des péridotites de Nouvelle-Calédonie. *Cahiers ORSTOM, Série Géologie*, 1(1): 27-57.
- Trescases, J., 1973. Weathering and geochemical behaviour of the elements of ultramafic rocks in New Caledonia. Bureau of Mineral Resources Geology and Geophysics Department of Minerals and Energy Canberra Bulletin, 141: 149-161.

U - V

- Ulmer, P. et Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268(5212): 858-861.
- Ulrich, M., Picard, C., Guillot, S., Chauvel, C., Cluzel, D., et Meffre, S., 2010. Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: The New Caledonia Ophiolite. *Lithos*, 115: 223-236.
- Valley, J., Kitchen, N., Kohn, M., Niendorf, C. et Spicuzza, M., 1995. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59(24): 5223-5231.
- van Sprang, H.A., 2000. Fundamental Parameter Methods in XRF Spectroscopy. *Advances in X-ray Analysis*, 42: 1-10.
- Varfalvy, V., Hébert, R. et Bedard, J., 1996. Interactions between melt and upper-mantle peridotites in the North Arm Mountain massif, Bay of Islands ophiolite, Newfoundland, Canada: implications for the genesis of boninitic and related magmas. *Chemical Geology*, 129(1-2): 71-90.

- Viti, C. et Mellini, M., 1996. Vein antigorites from Elba Island, Italy. *European Journal of Mineralogy*, 8(2): 423.
- Viti, C. et Mellini, M., 1997. Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy. *European Journal of Mineralogy*, 9(3): 585.

W

- Wenner, D. et Taylor, H., 1971. Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 32(3): 165-185.
- Wenner, D. et Taylor, H., 1973. Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *American Journal of Science*, 273(3): 207.
- Whattam, S., 2008. Arc-continent collisional orogenesis in the SW Pacific and the nature, source and correlation of emplaced ophiolitic nappe components. *Lithos*, 113: 88-114.
- Whattam, S.A., Malpas, J., Ali, J. et Smith, I.E.M., 2008. New SW Pacific tectonic model: Cyclical intraoceanic magmatic arc construction and near-coeval emplacement along the Australia-Pacific margin in the Cenozoic. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(3): .
- White, D., Brannock, W. et Murata, K., 1956. Silica in hot-spring waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 10(1-2): 27-59.
- Wicks, F. et Whittaker, E., 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*, 13(3): 227-243.
- Wicks, F. et Whittaker, E., 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist*, 15: 459-488.
- Wicks, F. et O'Hanley, D., 1988. Serpentine minerals: structures and petrology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19: 91-167.
- Willbold, M. et Jochum, K., 2005. Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(1): 63-82.
- Williams, D.B. et Carter, C., B, 1996. *Transmission Electron Microscopy. A text book for materials science*, Springer: pp. 832.
- Williams, L., Parks, G. et Crerar, D., 1985. Silica diagenesis: I, Solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55(3): 301-11.
- Wunder, B., Baronnet, A. et Schreyer, W., 1997. Ab-initio synthesis and TEM confirmation of antigorite in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 82(7): 760-764.

- Wunder, B. et Schreyer, W., 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH). *Lithos*, 41(1-3): 213-227.
- Wunder, B., Wirth, R. et Gottschalk, M., 2001. Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *European Journal of Mineralogy*, 13(3): 485.

Y - Z

- Yada, K., 1967. Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscope. *Acta Crystallographica*, 23: 704-707.
- Yada, K., 1971. Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscope. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics*, 27: 659-664.
- You, C., Castillo, P., Gieskes, J., Chan, L. et Spivack, A., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 140(1-4): 41-52.
- Zedef, V., Russell, M., Fallick, A. et Hall, A., 2000. Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic terranes of southwestern Turkey: a stable isotope study. *Economic Geology*, 95(2): 429.
- Zussman, J., Brindley, G. et Comer, J., 1957. Electron diffraction studies of serpentine minerals. *American Mineralogist*, 42(3-4): 133-153.

Annexes

TABLE des MATIERES

TABLEAU DE DONNÉES.....	iii
--------------------------------	------------

CARTOGRAPHIES EN MICROFLUORESCENCE X.....	xiii
--	-------------

ÉCHANTILLON xx3758 (massif du Koniambo)	xv
---	----

ÉCHANTILLON xx3778 (massif du Koniambo)	xix
---	-----

ÉCHANTILLON xx3780 (massif du Koniambo)	xxiii
---	-------

ÉCHANTILLON xx3786 (massif du Koniambo)	xxvii
---	-------

ÉCHANTILLON Ti-24 (massif de Tiébaghi)	xxxi
--	------

Article Ulrich et al. 2010 Lithos.....	xxxv
---	-------------

TABLEAU DE DONNÉES

Sample	xx3131	xx3133	xx3141	xx3147	MS9	UFP20	Yaté 1	POR 1	POR 3	POR 6
Location	Koniambo	Koniambo	Koniambo	Koniambo	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud
Nature	Hz	Hz	Du	Du	Du	Hz	Hz	Du	Hz	Hz
SiO ₂ (wt.%)	40.81	39.91	39.80	39.41	38.30	43.70	39.78	35.50	37.94	43.99
TiO ₂	0.003	0.007	< D.L.	< D.L.	0.002	0.003	0.001	< D.L.	< D.L.	0.001
Al ₂ O ₃	0.54	0.48	0.32	0.23	0.20	0.69	1.14	0.75	0.18	1.04
FeOr	7.13	7.19	7.76	7.41	7.51	8.24	7.32	7.04	6.86	8.23
MnO	0.10	0.10	0.11	0.11	0.13	0.14	0.10	0.08	0.10	0.12
MgO	40.63	40.78	40.61	41.30	42.10	46.00	41.96	43.33	38.81	46.77
CaO	0.36	0.23	0.31	0.13	0.40	0.76	0.14	0.09	0.22	0.40
Na ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.01	0.01	< D.L.	< D.L.	< D.L.
K ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.01	0.01	< D.L.	< D.L.	< D.L.
P ₂ O ₅	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.02	0.00	0.01	0.11	0.06
LOI	9.78	10.93	10.88	11.09	9.60	0.20	8.67	13.49	14.95	0.19
SUM	99.33	99.63	99.79	99.69	98.27	99.77	99.15	100.29	99.16	100.79
La (ppm)	0.0174	0.0594	0.0113	0.0194	0.0262	0.0339	0.0175	0.0078	0.0126	0.0185
Ce	0.0404	0.1473	0.0198	0.0205	0.0593	0.1955	0.0350	0.0144	0.0246	0.0398
Pr	0.0052	0.0188	0.0021	0.0016	0.0071	0.0097	0.0038	0.0016	0.0018	0.0047
Nd	0.0200	0.0782	0.0063	0.0049	0.0280	0.0395	0.0124	0.0049	0.0065	0.0193
Sm	0.0052	0.0212	0.0008	0.0014	0.0068	0.0091	0.0021	0.0004	0.0010	0.0033
Eu	0.0007	0.0025	0.0007	0.0004	0.0018	0.0026	0.0004	0.0002	0.0003	0.0010
Gd	0.0043	0.0258	0.0008	0.0020	0.0091	0.0119	0.0018	0.0003	0.0008	0.0034
Tb	0.0008	0.0034	0.0001	0.0004	0.0013	0.0017	0.0003	0.0001	0.0002	0.0006
Dy	0.0052	0.0222	0.0009	0.0034	0.0083	0.0106	0.0023	0.0009	0.0012	0.0036
Ho	0.0011	0.0044	0.0004	0.0009	0.0019	0.0024	0.0006	0.0003	0.0003	0.0007
Er	0.0039	0.0139	0.0019	0.0036	0.0061	0.0073	0.0019	0.0015	0.0009	0.0023
Tm	0.0008	0.2478	0.0005	0.0007	0.0013	0.0015	0.0004	0.0003	0.0002	0.0004
Yb	0.0075	0.0143	0.0058	0.0064	0.0112	0.0133	0.0040	0.0033	0.0026	0.0039
Lu	0.0016	0.0025	0.0014	0.0013	0.0025	0.0032	0.0010	0.0009	0.0007	0.0010

Sample Location	POR 7 Massif du Sud	POR 8 Massif du Sud	POR11 Massif du Sud	POR12 Massif du Sud	Ti 2 Tiébaghi	Ti 5 Tiébaghi	Ti 8 Tiébaghi	Ti 11 Tiébaghi	Ti 12 Tiébaghi	Ti 25b-07 Tiébaghi
Nature	Du	Hz	Hz	Du	Lhz	Hz	Lhz	Hz	Hz	Lhz
SiO ₂ (wt.%)	39.42	40.31	44.85	34.25	40.51	43.29	39.98	40.16	38.80	39.98
TiO ₂	< D.L.	0.001	0.004	0.001	0.030	0.030	0.034	0.023	0.006	0.025
Al ₂ O ₃	0.74	0.87	1.03	0.74	1.51	1.41	1.94	0.66	0.72	1.64
FeO _T	6.02	7.98	7.89	3.81	8.36	8.27	7.85	7.68	7.45	7.45
MnO	0.06	0.13	0.12	0.05	0.12	0.07	0.11	0.11	0.11	0.12
MgO	47.41	44.76	45.45	43.88	38.70	37.88	34.88	40.42	39.08	35.91
CaO	< D.L.	0.39	0.44	< D.L.	1.67	0.05	1.36	0.94	0.83	0.05
Na ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.19	0.08	< D.L.	0.03	0.29
K ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01	0.03	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.04
P ₂ O ₅	0.11	0.15	0.13	0.07	< D.L.	< D.L.	0.15	< D.L.	< D.L.	< D.L.
LOI	6.24	0.19	0.13	17.11	9.01	9.57	11.78	8.98	10.92	14.60
SUM	100.01	100.79	100.04	99.90	99.93	100.79	98.16	98.95	97.94	100.12
La (ppm)	0.0118	0.0182	0.0418	0.0103	0.0080	0.0394	0.0176	0.0113	0.0169	0.0090
Ce	0.0219	0.0415	0.0864	0.0283	0.0290	0.0714	0.0413	0.0298	0.0300	0.0154
Pr	0.0022	0.0048	0.0092	0.0025	0.0080	0.0088	0.0060	0.0044	0.0030	0.0021
Nd	0.0074	0.0183	0.0327	0.0075	0.0560	0.0389	0.0338	0.0211	0.0116	0.0102
Sm	0.0010	0.0032	0.0057	0.0007	0.0345	0.0108	0.0264	0.0076	0.0025	0.0064
Eu	0.0004	0.0010	0.0016	0.0002	0.0183	0.0029	0.0136	0.0025	0.0014	0.0031
Gd	0.0011	0.0034	0.0051	0.0010	0.0847	0.0150	0.0768	0.0126	0.0052	0.0166
Tb	0.0002	0.0006	0.0010	0.0002	0.0166	0.0031	0.0177	0.0027	0.0013	0.0039
Dy	0.0016	0.0042	0.0061	0.0021	0.1380	0.0256	0.1548	0.0239	0.0117	0.0322
Ho	0.0004	0.0010	0.0014	0.0006	0.0323	0.0068	0.0396	0.0064	0.0036	0.0100
Er	0.0016	0.0037	0.0043	0.0026	0.1140	0.0267	0.1328	0.0234	0.0152	0.0375
Tm	0.0003	0.0007	0.0008	0.0005	0.0184	0.0049	0.0211	0.0044	0.0030	0.0073
Yb	0.0028	0.0066	0.0077	0.0049	0.1310	0.0380	0.1450	0.0354	0.0263	0.0591
Lu	0.0006	0.0015	0.0017	0.0010	0.0208	0.0069	0.0234	0.0064	0.0050	0.0101

Sample Location	Ti 25c-07 Tiébaghi	Ti 48 Tiébaghi	Ti 48-06 Tiébaghi	Ti 49-07 Tiébaghi	Ti 50 Tiébaghi	Ti 50a-07 Tiébaghi	Poum 2 Poum	Poum 3 Poum	Poum 6 Poum	Poum 8 Poum
Nature	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Hz	Lhz
SiO ₂ (wt.%)	40.08	42.18	40.61	39.88	40.80	42.01	39.72	39.26	39.92	41.05
TiO ₂	<D.L.	0.013	0.013	0.012	0.014	0.025	0.020	0.010	0.010	<D.L.
Al ₂ O ₃	0.99	1.73	1.52	1.12	1.64	1.86	1.62	1.08	0.69	0.50
FeO _T	6.97	7.77	7.67	7.68	7.68	7.78	7.76	7.77	7.89	6.74
MnO	0.08	0.11	0.11	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.08
MgO	34.38	34.22	38.09	36.58	38.55	36.15	37.52	38.86	38.80	36.04
CaO	<D.L.	0.51	1.48	0.23	1.53	1.06	1.85	1.17	0.38	<D.L.
Na ₂ O	0.29	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.02	<D.L.	0.03	<D.L.
K ₂ O	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.
P ₂ O ₅	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.13	<D.L.	<D.L.	0.31
LOI	15.70	11.93	9.60	12.53	9.15	10.72	11.33	11.34	10.81	15.66
SUM	98.49	98.46	99.08	98.12	99.47	99.70	99.93	99.61	98.65	100.08
La (ppm)	0.0034	0.0017	0.0014	0.0023	0.0145	0.0039	0.0067	0.0066	0.1066	0.0027
Ce	0.0049	0.0021	0.0014	0.0037	0.0268	0.0085	0.0150	0.0152	0.1856	0.0054
Pr	0.0007	0.0007	0.0004	0.0006	0.0020	0.0021	0.0017	0.0016	0.0183	0.0006
Nd	0.0034	0.0095	0.0042	0.0038	0.0089	0.0194	0.0089	0.0074	0.0589	0.0023
Sm	0.0015	0.0127	0.0097	0.0058	0.0123	0.0176	0.0088	0.0041	0.0084	0.0012
Eu	0.0010	0.0075	0.0054	0.0034	0.0070	0.0087	0.0050	0.0021	0.0049	0.0007
Gd	0.0069	0.0510	0.0425	0.0223	0.0503	0.0534	0.0378	0.0136	0.0077	0.0048
Tb	0.0023	0.0116	0.0098	0.0058	0.0117	0.0129	0.0096	0.0039	0.0015	0.0012
Dy	0.0254	0.1089	0.0954	0.0543	0.1130	0.1130	0.0877	0.0373	0.0135	0.0126
Ho	0.0079	0.0295	0.0245	0.0149	0.0301	0.0300	0.0236	0.0107	0.0040	0.0039
Er	0.0334	0.1039	0.0850	0.0529	0.1050	0.1024	0.0834	0.0402	0.0164	0.0154
Tm	0.0062	0.0172	0.0147	0.0090	0.0175	0.0166	0.0139	0.0071	0.0033	0.0030
Yb	0.0516	0.1217	0.1110	0.0661	0.1270	0.1185	0.0999	0.0531	0.0275	0.0236
Lu	0.0096	0.0207	0.0201	0.0113	0.0219	0.0192	0.0163	0.0091	0.0053	0.0043

Sample Location	Poum 10	Poum 11	Poum 12	Poum 13	Poum 14	Poum 15	Poum 16	Poum 17	Poum 18	UB-N (n=4)
Nature	Lhz	Lhz	Lhz	Hz	Lhz	Hz	Lhz	Lhz	Lhz	Serp
SiO ₂ (wt.%)	40.85	38.73	39.07	38.81	39.85	39.16	38.77	38.93	38.58	39.54
TiO ₂	0.015	0.005	0.013	0.018	0.005	0.012	0.016	0.027	0.015	0.11
Al ₂ O ₃	1.01	0.42	0.70	0.99	0.54	0.71	1.24	1.34	1.19	2.82
FeO _T	7.64	7.29	7.53	7.33	7.07	7.48	7.72	7.55	7.62	8.21
MnO	0.11	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.11	0.12
MgO	39.46	35.32	35.84	34.89	37.52	34.63	34.50	34.25	33.59	35.44
CaO	1.13	<D.L.	<D.L.	0.13	<D.L.	0.21	0.32	0.18	0.17	0.18
Na ₂ O	0.01	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.05	<D.L.	<D.L.	0.03	0.12
K ₂ O	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.05
P ₂ O ₅	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.02
LOI	10.40	16.34	16.93	16.33	16.94	15.81	15.55	15.75	16.25	12.10
SUM	100.62	98.22	100.20	98.59	102.01	98.17	98.23	98.12	97.55	98.71
La (ppm)	0.0043	0.0029	0.0063	0.0828	0.0053	0.0320	0.0051	0.1498	0.0030	0.3053
Ce	0.0089	0.0065	0.0115	0.1897	0.0114	0.0593	0.0085	0.3386	0.0072	0.7710
Pr	0.0011	0.0007	0.0012	0.0188	0.0014	0.0066	0.0013	0.0369	0.0011	0.1157
Nd	0.0056	0.0026	0.0047	0.0655	0.0049	0.0209	0.0074	0.1357	0.0073	0.5974
Sm	0.0046	0.0005	0.0015	0.0155	0.0015	0.0044	0.0067	0.0296	0.0072	0.2153
Eu	0.0025	0.0002	0.0008	0.0055	0.0007	0.0013	0.0036	0.0093	0.0039	0.0811
Gd	0.0159	0.0012	0.0066	0.0275	0.0043	0.0066	0.0230	0.0395	0.0273	0.3236
Tb	0.0042	0.0004	0.0023	0.0068	0.0013	0.0017	0.0064	0.0086	0.0074	0.0593
Dy	0.0412	0.0040	0.0247	0.0634	0.0145	0.0170	0.0611	0.0738	0.0718	0.4283
Ho	0.0113	0.0013	0.0079	0.0177	0.0044	0.0047	0.0167	0.0189	0.0201	0.0941
Er	0.0415	0.0061	0.0338	0.0630	0.0185	0.0186	0.0602	0.0654	0.0717	0.2873
Tm	0.0072	0.0013	0.0063	0.0107	0.0036	0.0037	0.0102	0.0109	0.0124	0.0416
Yb	0.0545	0.0110	0.0525	0.0776	0.0305	0.0295	0.0746	0.0787	0.0898	0.2957
Lu	0.0095	0.0022	0.0098	0.0132	0.0058	0.0054	0.0125	0.0131	0.0153	0.0444

Table 2 (Supplementary table, Ulrich *et al.*, 2010)
 Spinel major element analyses of NC peridotites (Hz: harzburgites; Sp-Lhz: spinel-lherzolites; Pl-Lhz: plagioclase-lherzolites).

Sample	Nature	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	NiO	ZnO	CaO	SUM
<i>Massif du Sud</i>												
25-1A chr1	Hz	0.02	<D.L.	16.83	46.73	25.14	9.33	0.29	0.07	0.27	<D.L.	98.68
25-1A chr3	Hz	0.02	<D.L.	12.62	50.23	25.95	8.99	0.22	0.07	0.33	<D.L.	98.43
25-1A chr5	Hz	0.01	<D.L.	12.80	53.21	24.10	9.60	0.22	0.11	0.27	0.01	100.33
25-1A chr6	Hz	0.03	0.01	17.21	48.30	23.32	10.30	0.17	0.11	0.35	0.01	99.80
25-1A chr7	Hz	0.04	<D.L.	14.59	52.95	23.09	9.81	0.23	0.03	0.23	<D.L.	100.98
25-1A chr8	Hz	0.01	<D.L.	13.54	51.09	25.33	9.06	0.16	0.01	0.28	<D.L.	99.48
25-1A chr9	Hz	0.02	<D.L.	15.30	50.00	24.48	9.67	0.21	0.10	0.34	<D.L.	100.13
15-1B chr1	Hz	<D.L.	<D.L.	18.50	49.70	20.02	11.01	0.14	0.07	0.33	0.01	99.77
15-1B chr1	Hz	<D.L.	<D.L.	18.50	49.70	20.02	11.01	0.14	0.07	0.33	0.01	99.77
15-1B chr4	Hz	<D.L.	0.01	18.19	48.95	20.13	11.18	0.19	0.04	0.22	<D.L.	98.92
15-1B chr5	Hz	0.02	<D.L.	18.08	49.94	20.36	11.25	0.23	0.06	0.24	0.01	100.17
15-1B chr6	Hz	<D.L.	<D.L.	18.47	49.57	20.03	11.08	0.18	0.02	0.16	<D.L.	99.51
15-1B chr7	Hz	<D.L.	0.01	17.62	50.11	19.67	11.07	0.15	0.06	0.22	<D.L.	98.92
15-1B chr8	Hz	<D.L.	0.01	18.29	49.81	20.40	11.17	0.18	0.09	0.25	<D.L.	100.19
15-1B chr9	Hz	<D.L.	0.02	18.47	49.66	20.09	10.76	0.21	0.12	0.25	<D.L.	99.58
15-1B chr10	Hz	<D.L.	<D.L.	18.21	48.69	21.07	10.66	0.11	0.09	0.22	<D.L.	99.05
15-1B chr11	Hz	<D.L.	<D.L.	18.76	49.73	19.75	11.29	0.15	0.08	0.29	<D.L.	100.04

Sample	Nature	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	NiO	ZnO	CaO	SUM
15-1B chr12	Hz	<D.L.	<D.L.	19.21	49.56	20.10	11.07	0.12	<D.L.	0.14	0.02	100.22
15-1B chr13	Hz	0.02	<D.L.	17.92	48.98	19.34	11.24	0.20	0.10	0.03	<D.L.	97.83
15-1B chr14	Hz	0.03	<D.L.	19.07	49.56	18.92	11.49	0.11	0.06	0.18	0.01	99.42
15-1B chr15	Hz	<D.L.	<D.L.	18.85	50.04	19.80	10.96	0.14	0.06	0.20	<D.L.	100.06
<i>Koniambo massif</i>												
xx3142 chr2	Hz	<D.L.	0.07	22.37	47.21	15.17	12.50	0.27	0.06	0.18	<D.L.	98.19
xx3142 chr3	Hz	<D.L.	0.05	22.40	46.48	15.66	12.12	0.32	0.08	0.23	<D.L.	97.58
xx3142 chr4	Hz	<D.L.	0.03	22.42	46.60	15.76	12.04	0.29	0.08	0.14	<D.L.	97.68
xx3141 chr1	Hz	<D.L.	<D.L.	25.37	43.63	16.93	12.08	0.28	0.05	0.27	<D.L.	98.92
xx3141 chr2	Hz	<D.L.	0.03	24.82	45.06	16.45	12.52	0.26	0.03	0.28	<D.L.	99.71
xx3141 chr4	Hz	<D.L.	<D.L.	24.01	46.59	14.64	13.29	0.28	0.09	0.16	<D.L.	99.34
xx3121 chr1	Hz	<D.L.	<D.L.	17.56	53.19	15.99	11.56	0.36	<D.L.	0.18	<D.L.	99.13
xx3121 chr2	Hz	<D.L.	0.01	17.52	53.51	15.25	12.12	0.29	0.06	0.15	<D.L.	99.06
xx2934	Hz	<D.L.	<D.L.	24.41	46.06	14.80	13.06	0.23	0.06	0.21	<D.L.	99.11
xx3126 chr1	Hz	<D.L.	0.12	7.08	62.50	20.60	7.93	0.42	0.02	0.25	<D.L.	99.61
xx3126 chr2	Hz	<D.L.	0.13	8.15	63.13	16.89	10.55	0.29	0.05	0.15	<D.L.	99.62
xx3126 chr3	Hz	<D.L.	0.11	7.84	63.03	18.49	9.27	0.35	0.01	0.14	<D.L.	99.53
xx3126 chr4	Hz	<D.L.	0.11	7.84	62.21	20.50	8.06	0.40	0.02	0.17	<D.L.	99.79
xx3125 chr1	Hz	<D.L.	0.01	22.56	46.58	16.60	12.30	0.28	0.04	0.24	<D.L.	98.96
xx3125 chr2	Hz	<D.L.	<D.L.	22.71	46.85	16.31	12.15	0.28	0.05	0.27	<D.L.	98.98

Table 3: Concentration en éléments majeurs et en terres rares des échantillons de la semelle serpentineuse (Anomalie négative en Cérium).

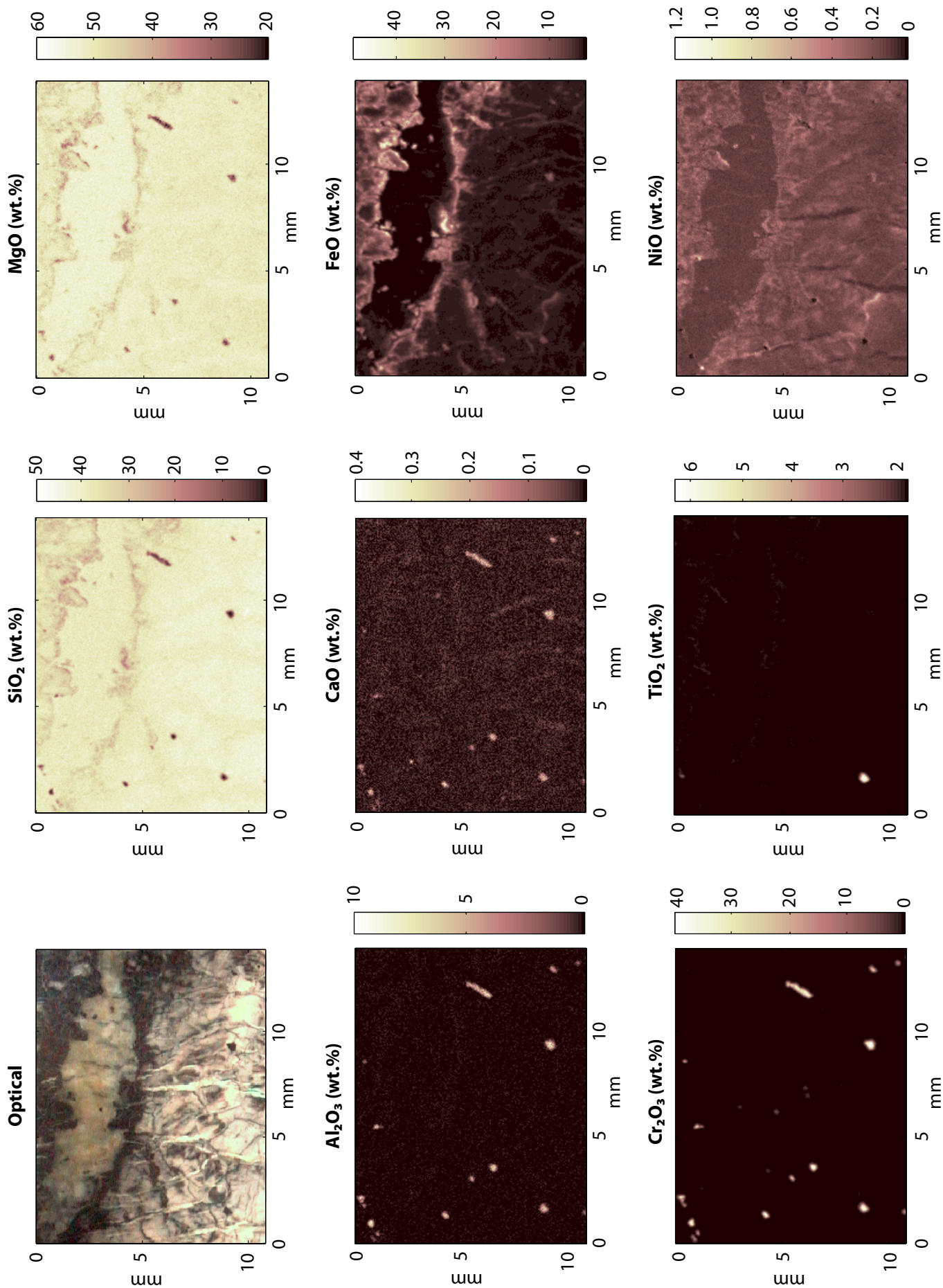
Sample Location Nature	xx2901 Koniambo Hz	xx3104 Koniambo Hz	xx3139 Koniambo Hz	xx3140 Koniambo Hz	xx3143 Koniambo Hz	xx3144 Koniambo Hz	xx3145 Koniambo Hz
SiO ₂ (wt.%)	41.47	42.69	48.02	50.26	45.29	40.90	53.04
TiO ₂	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Al ₂ O ₃	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.29	< D.L.
FeO _T	7.75	7.40	6.75	6.37	6.97	6.68	5.11
MnO	0.10	0.10	0.07	0.08	0.05	0.08	0.11
MgO	36.43	31.92	33.62	32.35	34.27	33.70	29.47
CaO	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
Na ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
K ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
P ₂ O ₅	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
LOI	13.33	17.11	12.47	11.41	13.32	17.63	11.88
SUM	99.08	99.22	100.93	100.47	99.90	99.28	99.61
La (ppm)	0.0524	0.1442	0.1160	0.1975	0.0631	0.0384	0.1420
Ce	0.0020	0.0274	0.0031	0.0184	0.0010	0.0048	0.0028
Pr	0.0107	0.0368	0.0315	0.0623	0.0100	0.0113	0.0218
Nd	0.0533	0.1880	0.1278	0.2300	0.0442	0.0482	0.1006
Sm	0.0079	0.0384	0.0334	0.0598	0.0067	0.0118	0.0188
Eu	0.0019	0.0105	0.0085	0.0146	0.0024	0.0036	0.0062
Gd	0.0085	0.0466	0.0359	0.0667	0.0084	0.0147	0.0205
Tb	0.0006	0.0042	0.0027	0.0112	0.0009	0.0017	0.0042
Dy	0.0029	0.0203	0.0134	0.0631	0.0052	0.0090	0.0244
Ho	0.0009	0.0060	0.0039	0.0146	0.0015	0.0023	0.0056
Er	0.0028	0.0199	0.0122	0.0429	0.0050	0.0075	0.0175
Yb	0.0044	0.0199	0.0094	0.0326	0.0063	0.0075	0.0170
Lu	0.0013	0.0048	0.0022	0.0066	0.0015	0.0020	0.0033

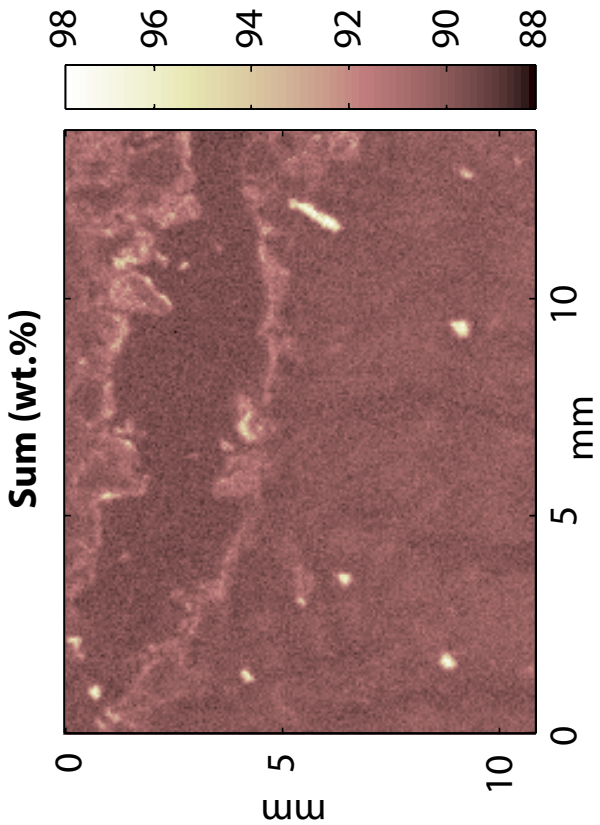
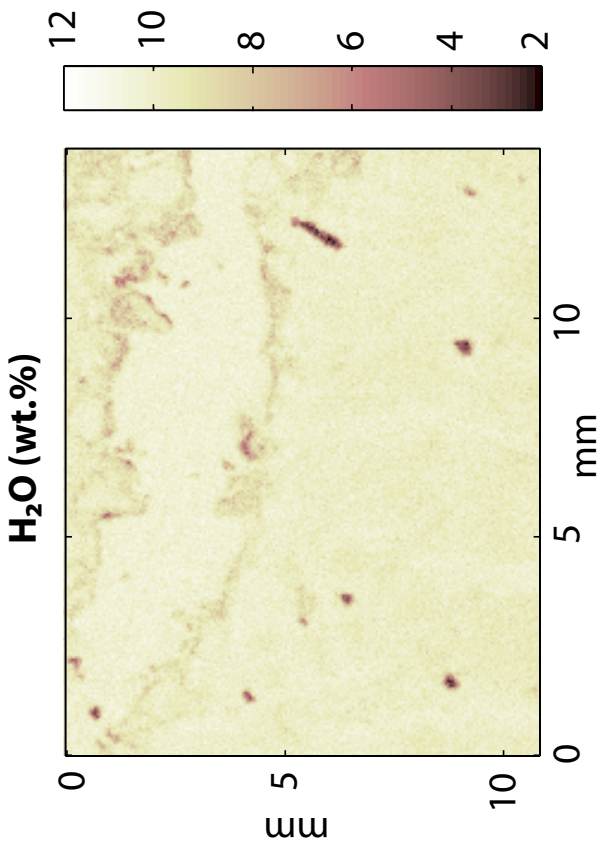
Sample Location Nature	xx3149 Koniambo Hz	KOP 2 Kopeto Hz	KOP 3 Kopeto Hz	KOP 4 Kopeto Hz	KOP 5 Kopeto Hz	KOP 6 Kopeto Hz	Ti 24 Tiebaghi Lhz
SiO ₂ (wt.%)	42.44	46.66	43.99	42.02	42.03	46.40	41.20
TiO ₂	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.03
Al ₂ O ₃	0.34	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	1.33
FeO _T	7.65	5.42	4.78	5.00	4.82	5.46	7.89
MnO	0.08	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.08
MgO	35.82	35.60	37.62	38.19	39.02	34.74	37.65
CaO	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.05
Na ₂ O	< D.L.	0.02	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.19
K ₂ O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.02
P ₂ O ₅	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
LOI	13.17	12.49	13.65	14.36	14.36	12.49	12.19
SUM	99.50	100.24	100.07	99.59	100.26	99.14	100.64
La (ppm)	0.0615	0.1987	0.1771	0.1428	0.1398	0.2051	0.0093
Ce	0.0321	0.0400	0.1588	0.0505	0.0827	0.0802	0.0024
Pr	0.0116	0.0544	0.0736	0.0493	0.0518	0.0421	0.0021
Nd	0.0539	0.2825	0.3660	0.2433	0.2560	0.1890	0.0120
Sm	0.0081	0.0318	0.0856	0.0337	0.0404	0.0320	0.0028
Eu	0.0126	0.0070	0.0257	0.0118	0.0172	0.0119	0.0022
Gd	0.0089	0.0301	0.1052	0.0342	0.0425	0.0370	0.0066
Tb	0.0009	0.0030	0.0150	0.0034	0.0046	0.0039	0.0013
Dy	0.0049	0.0181	0.1037	0.0223	0.0294	0.0232	0.0115
Ho	0.0013	0.0048	0.0236	0.0059	0.0072	0.0058	0.0037
Er	0.0042	0.0153	0.0697	0.0181	0.0207	0.0168	0.0147
Yb	0.0069	0.0125	0.0555	0.0176	0.0182	0.0130	0.0208
Lu	0.0019	0.0024	0.0085	0.0031	0.0031	0.0024	0.0041

Sample Location Nature	Ti 43 Tiebaghi Lhz	Ti 45 Tiebaghi Lhz	Ti 46 Tiebaghi Lhz	Ti 51a Tiebaghi Lhz	Ti 51c Tiebaghi Lhz
SiO₂ (wt.%)	39.41	52.63	49.99	39.39	40.04
TiO₂	0.02	0.01	0.02	< D.L.	0.03
Al₂O₃	1.63	1.04	1.20	0.65	1.37
FeO_T	6.72	7.68	7.99	7.47	8.65
MnO	0.07	0.08	0.10	0.09	0.06
MgO	35.55	22.61	24.80	36.98	37.73
CaO	< D.L.	0.03	0.01	< D.L.	0.03
Na₂O	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.01
K₂O	0.01	0.01	0.01	< D.L.	0.02
P₂O₅	0.11	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0.12
LOI	15.37	13.43	12.78	14.78	12.00
SUM	98.88	97.53	96.89	99.36	100.06
La (ppm)	0.0047	0.0847	0.0091	0.0092	0.1449
Ce	0.0022	0.0069	0.0091	0.0065	0.0289
Pr	0.0015	0.0568	0.0033	0.0020	0.0312
Nd	0.0112	0.2976	0.0257	0.0107	0.1330
Sm	0.0027	0.1505	0.0077	0.0038	0.0360
Eu	0.0010	0.0631	0.0029	0.0021	0.0185
Gd	0.0061	0.2714	0.0172	0.0090	0.0575
Tb	0.0013	0.0441	0.0024	0.0025	0.0104
Dy	0.0130	0.2590	0.0193	0.0230	0.0687
Ho	0.0040	0.0751	0.0065	0.0067	0.0176
Er	0.0162	0.2426	0.0257	0.0266	0.0596
Yb	0.0244	0.1390	0.0325	0.0395	0.0626
Lu	0.0049	0.0311	0.0075	0.0076	0.0121

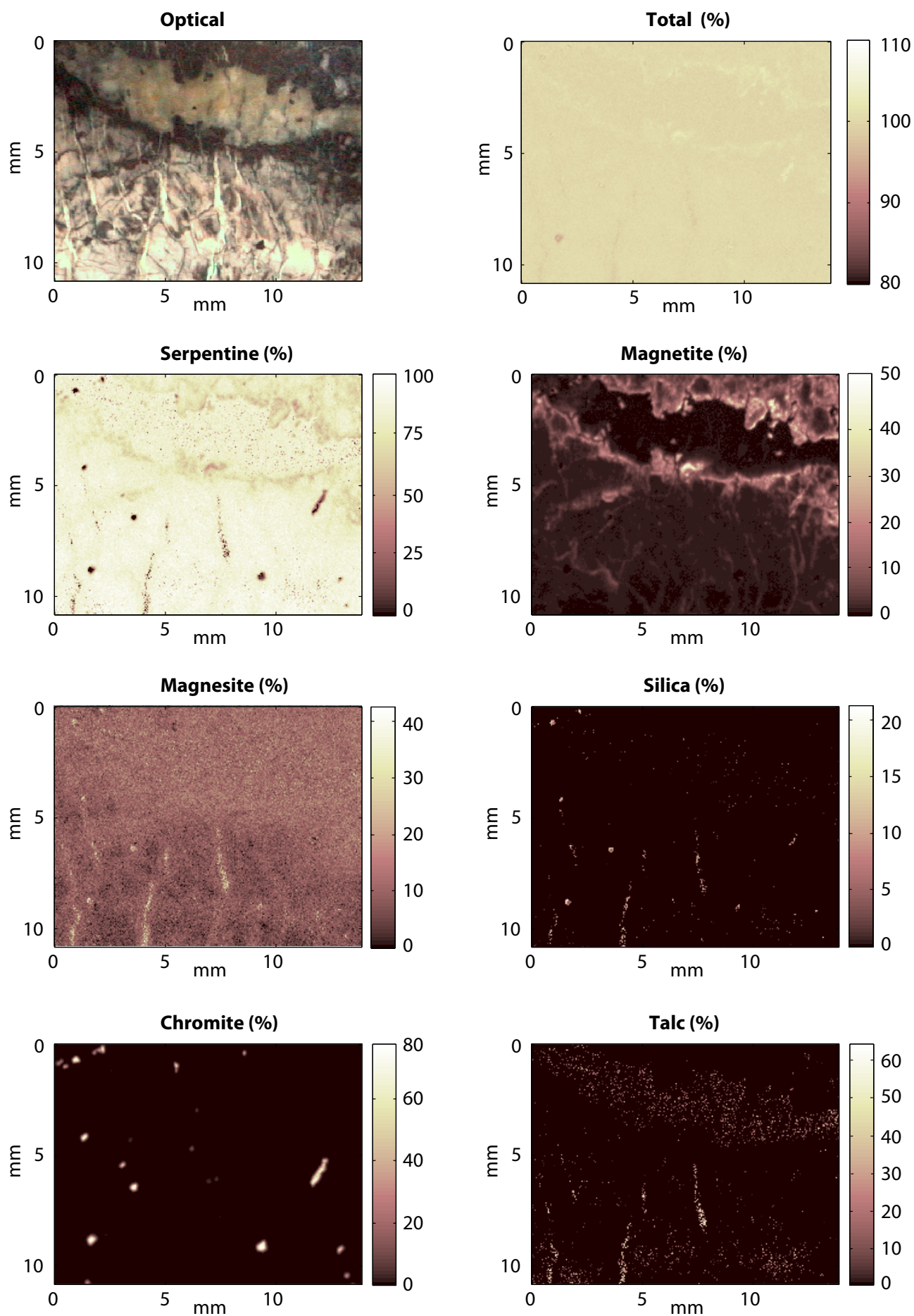
CARTOGRAPHIES EN **MICROFLUORESCENCE X**

ÉCHANTILLON xx3758 (massif du Koniambo)

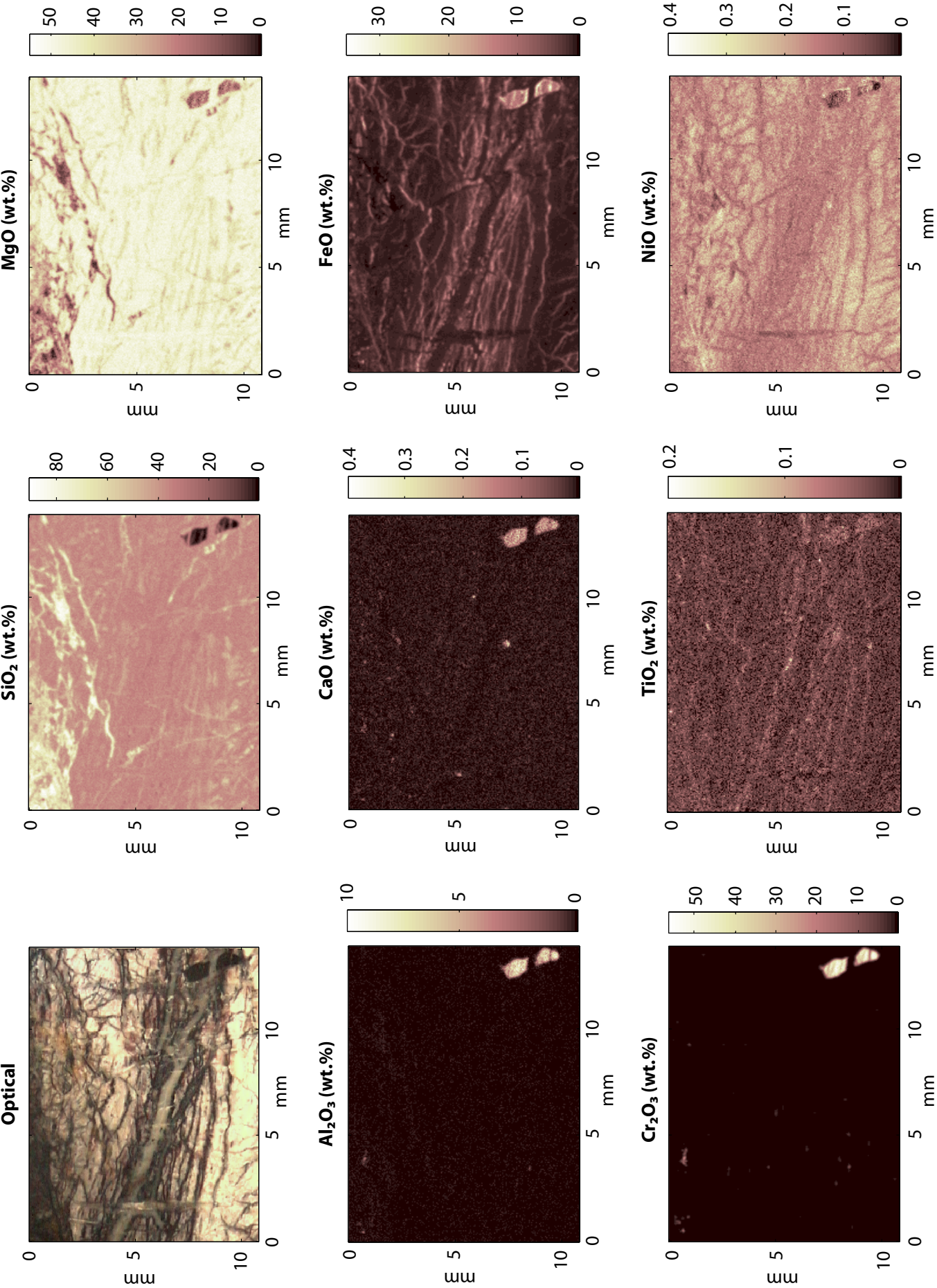


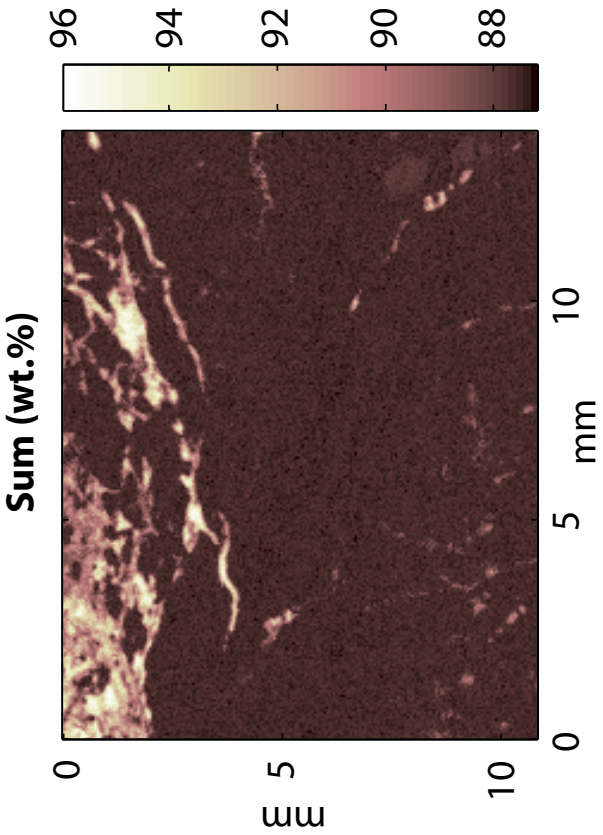
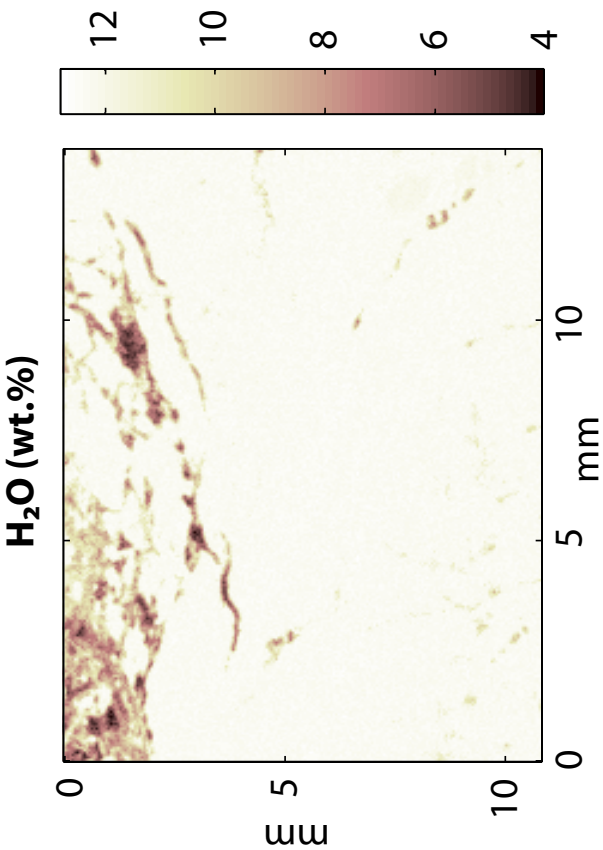


ÉCHANTILLON xx3758 (massif du Koniambo): Pourcentage de phases.

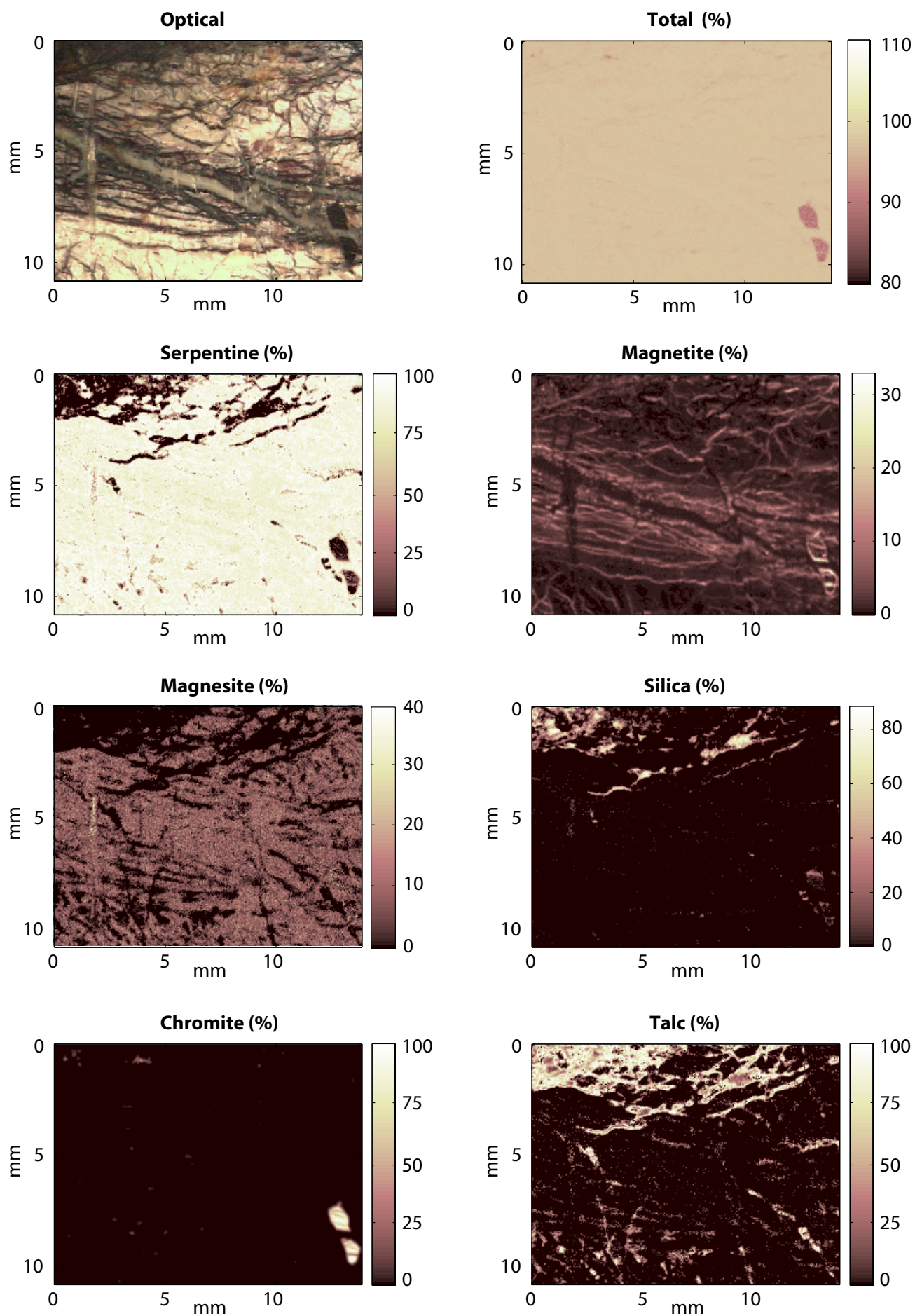


ÉCHANTILLON xx3778 (massif du Koniambo)

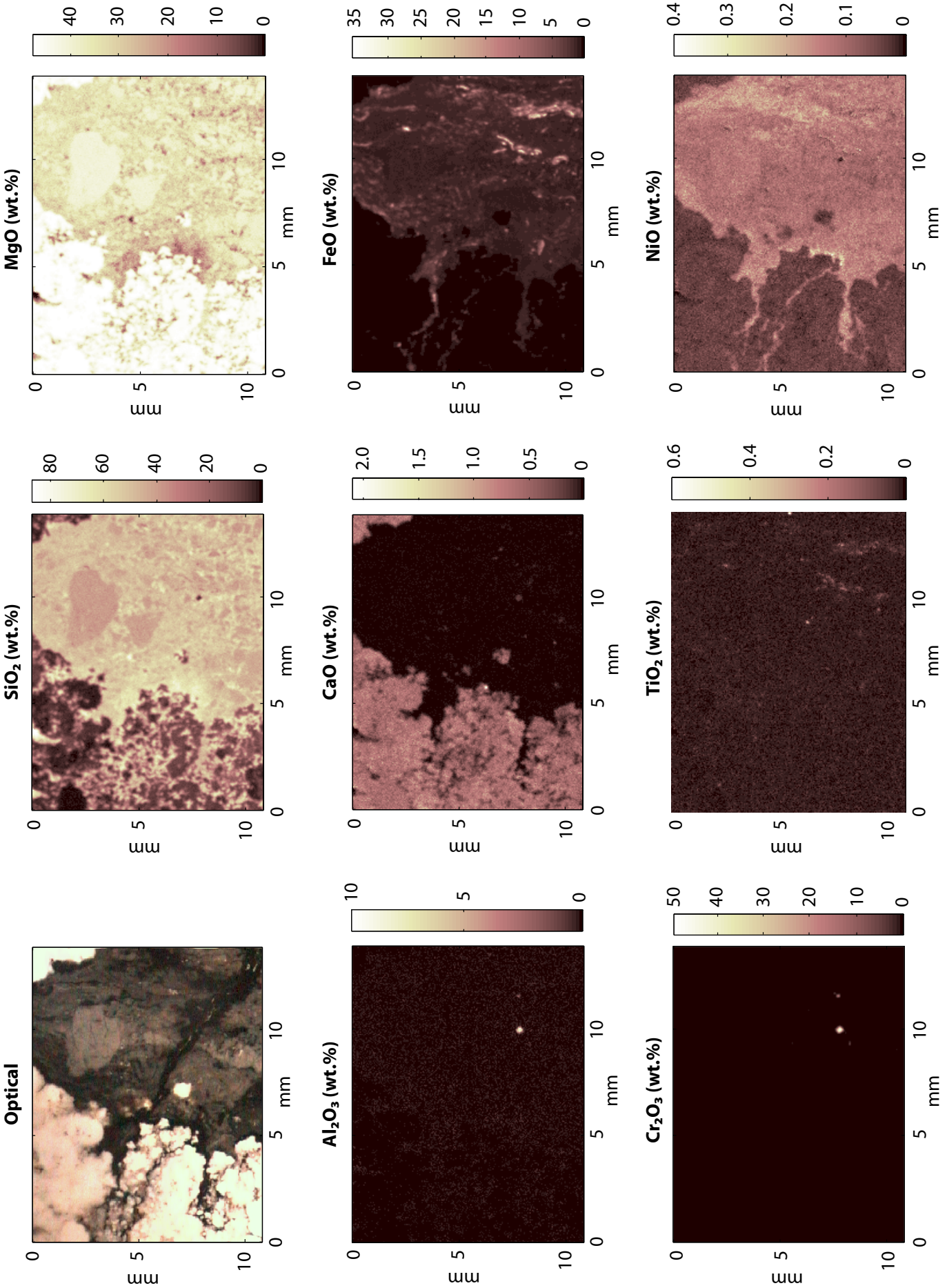


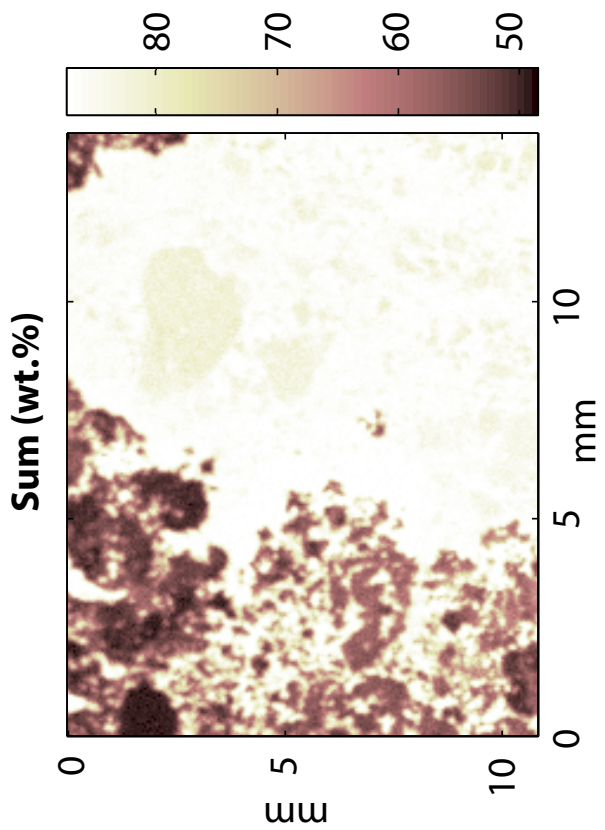
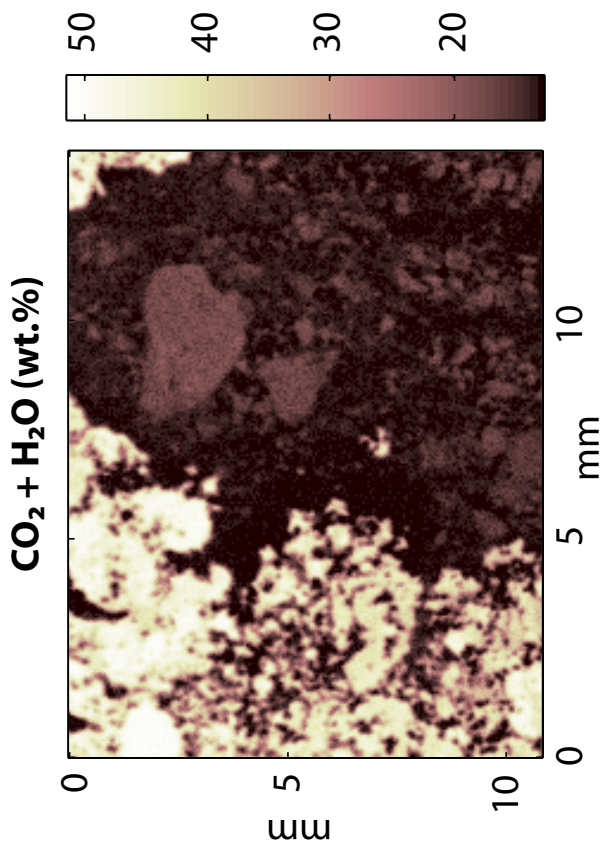


ÉCHANTILLON xx3778 (massif du Koniambo): Pourcentage de phases.

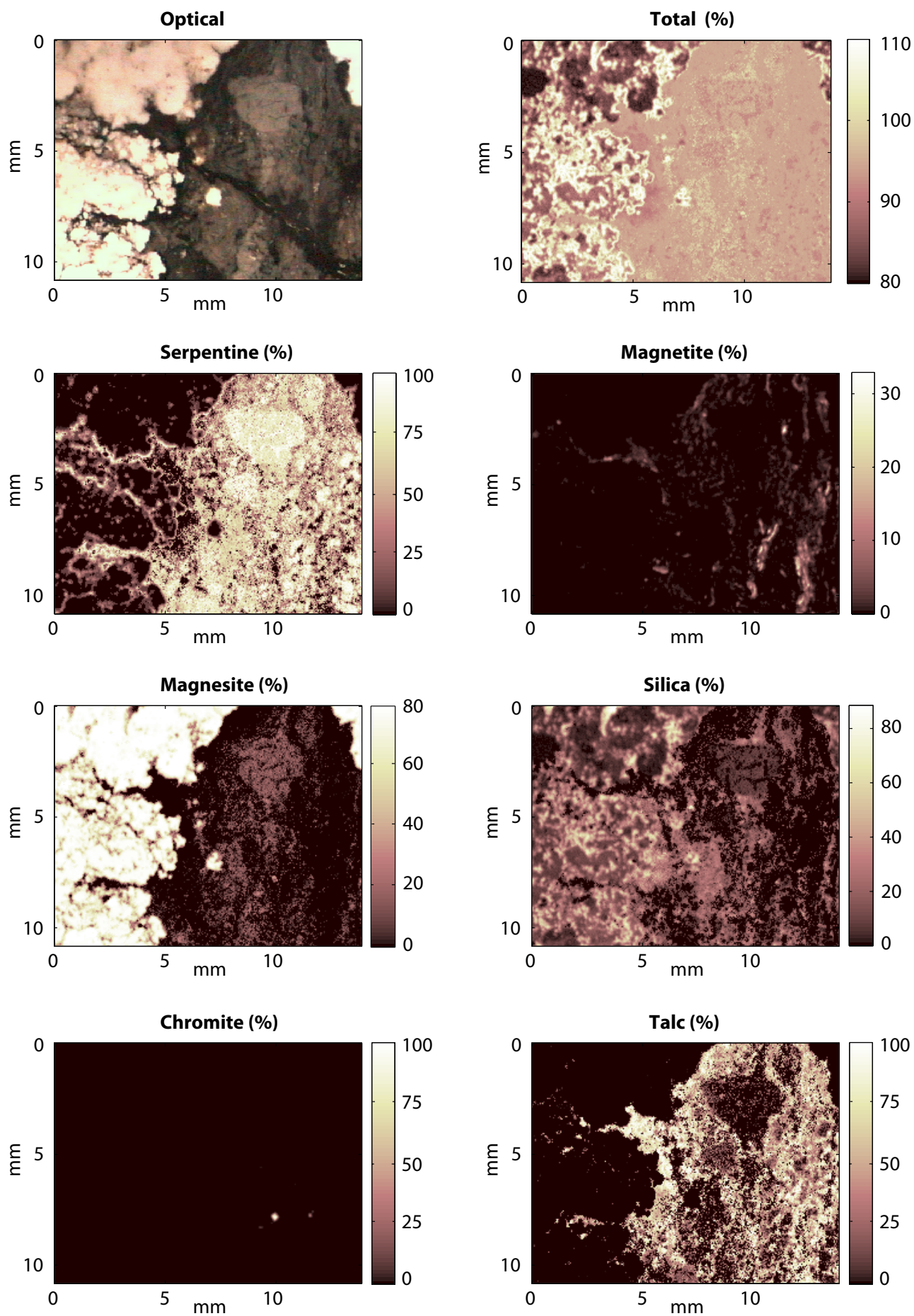


ÉCHANTILLON xx3780 (massif du Koniambo)

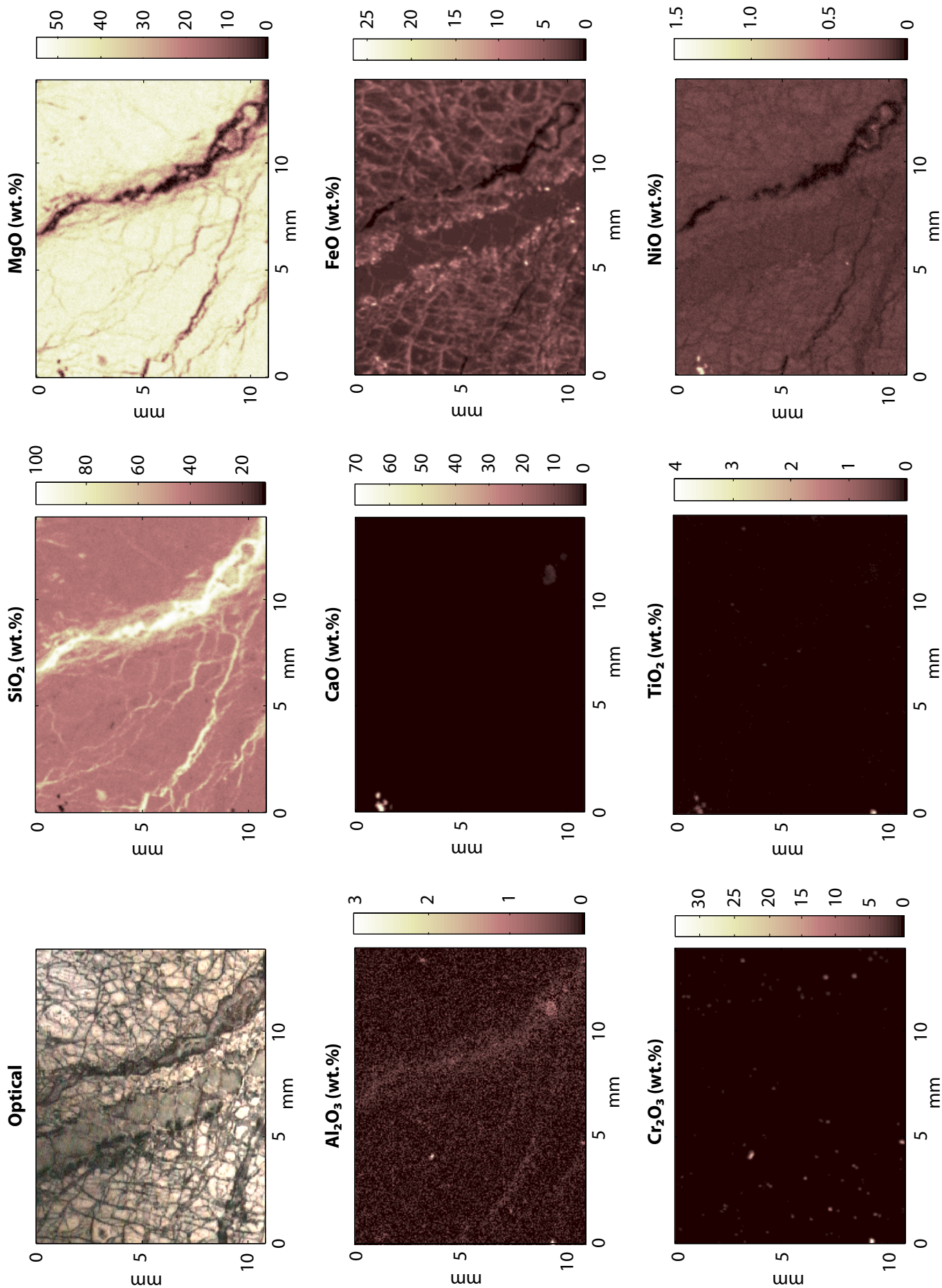


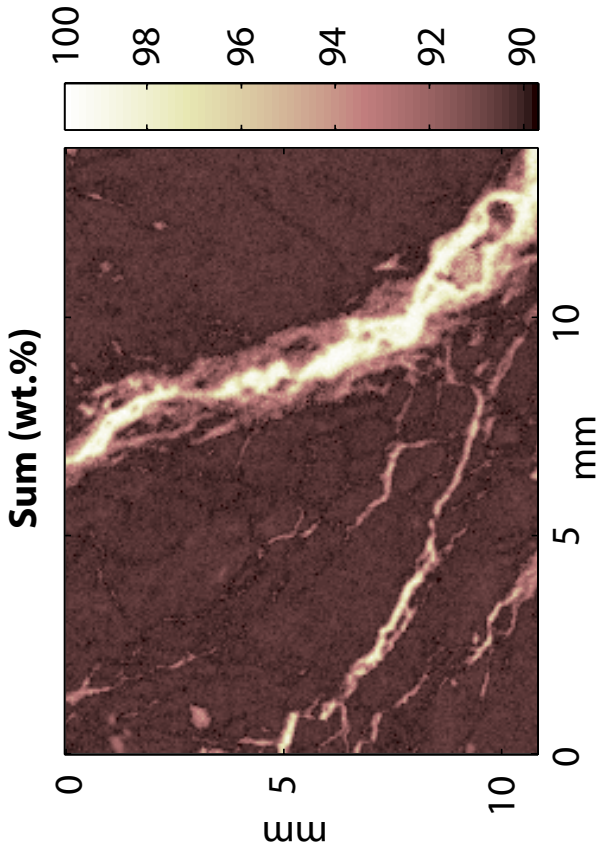
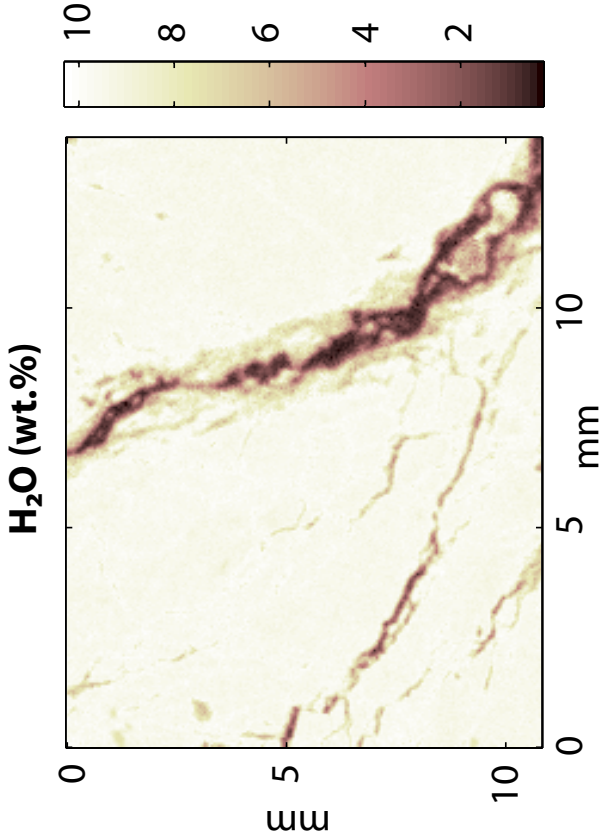


ÉCHANTILLON xx3780 (massif du Koniambo): Pourcentage de phases.

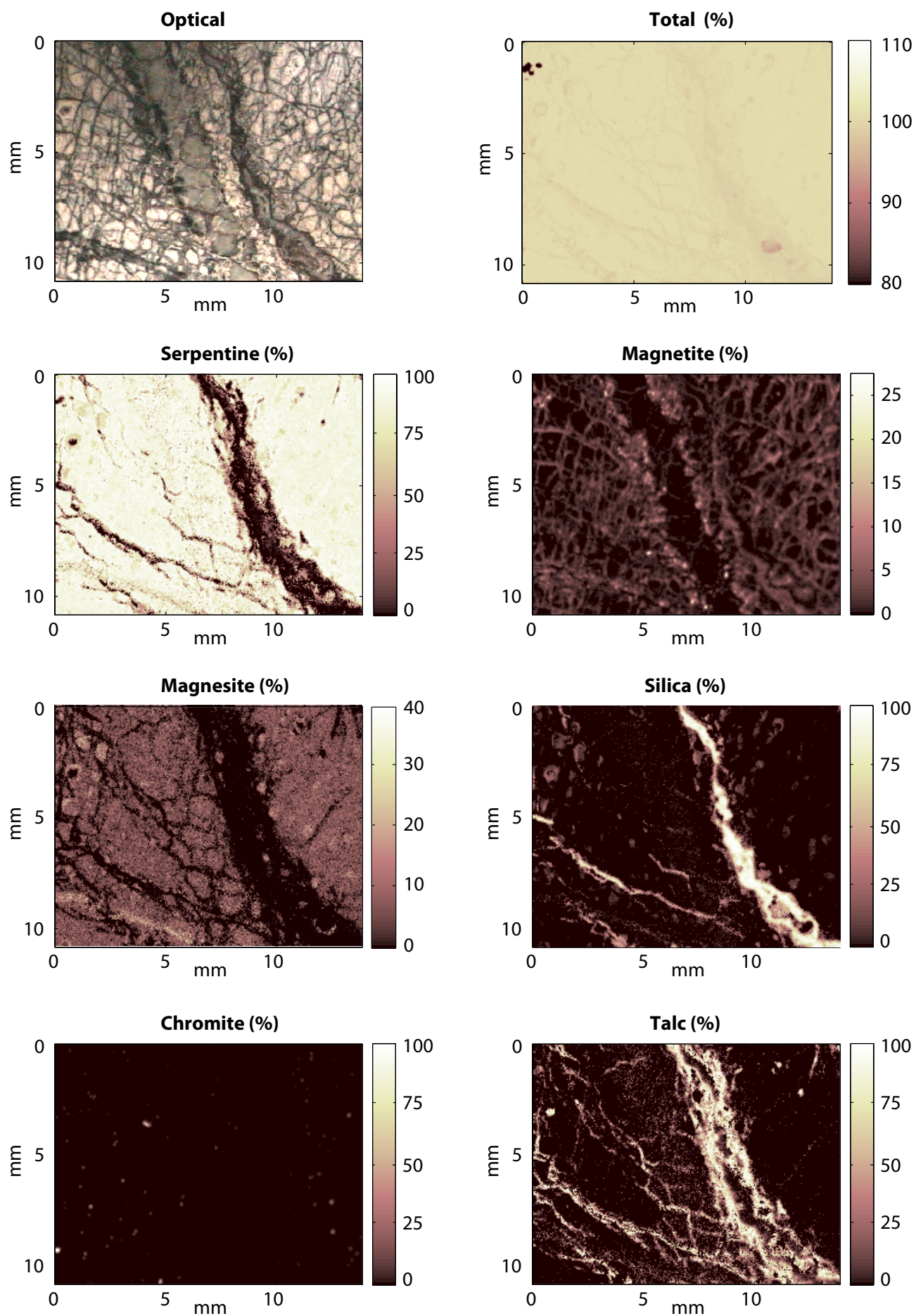


ÉCHANTILLON xx3786 (massif du Koniambo)

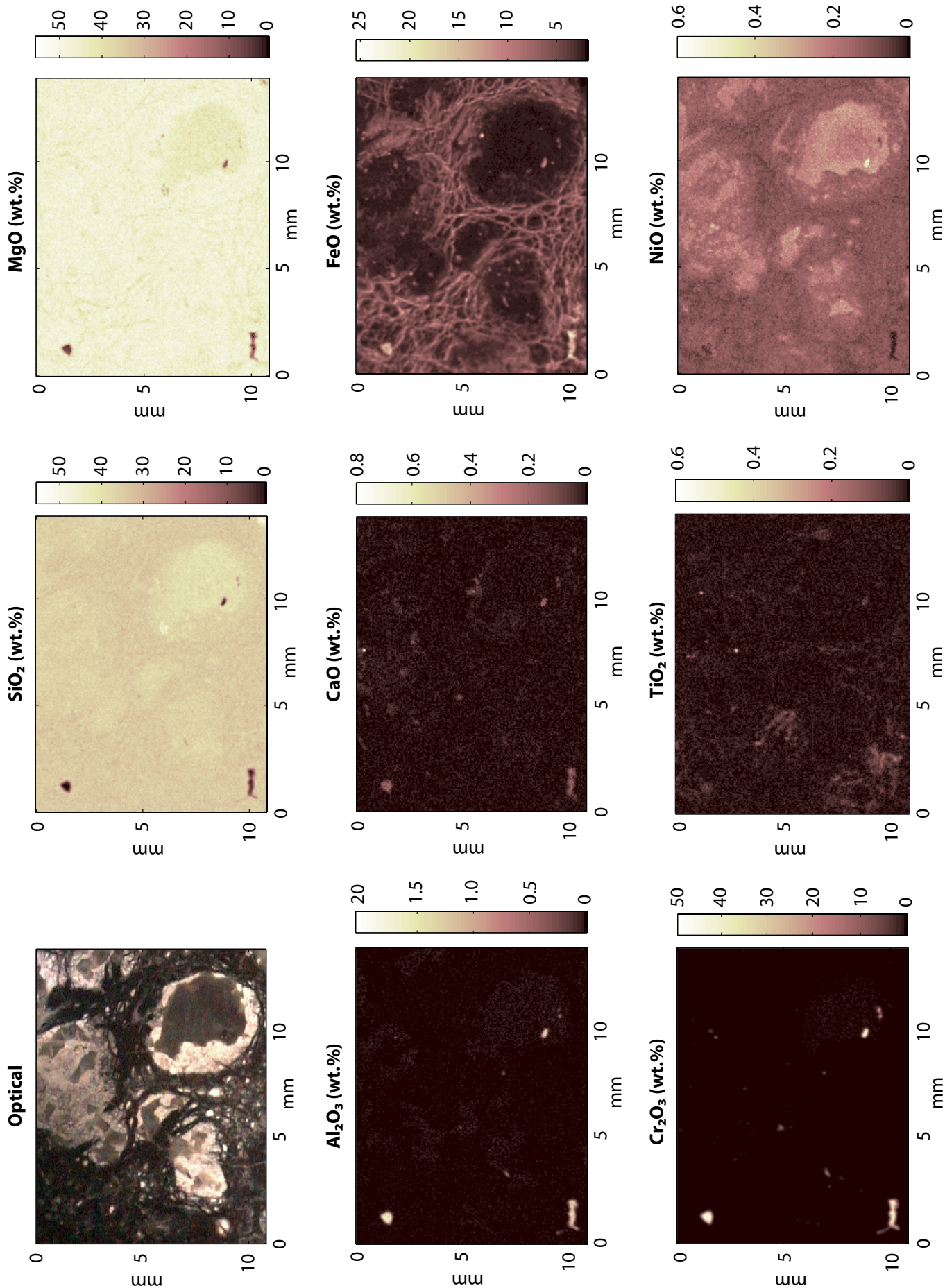


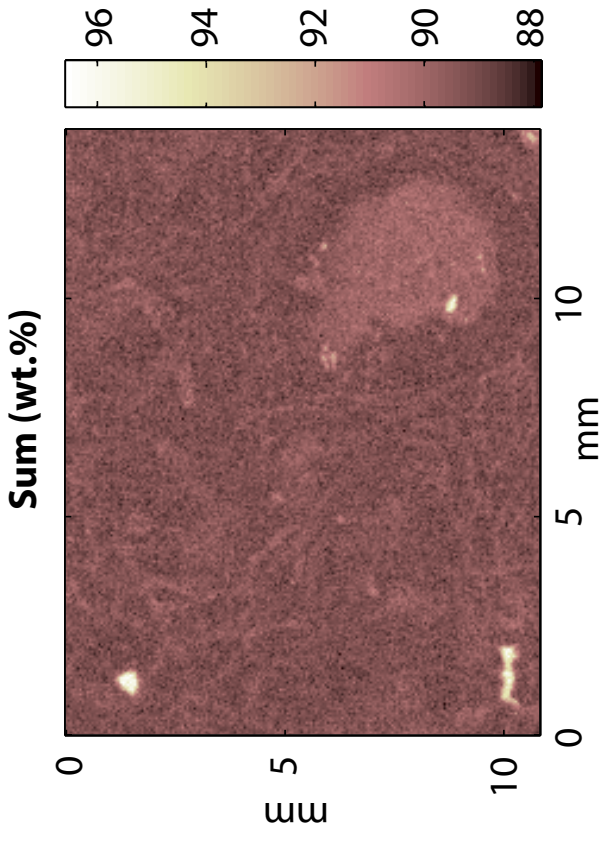
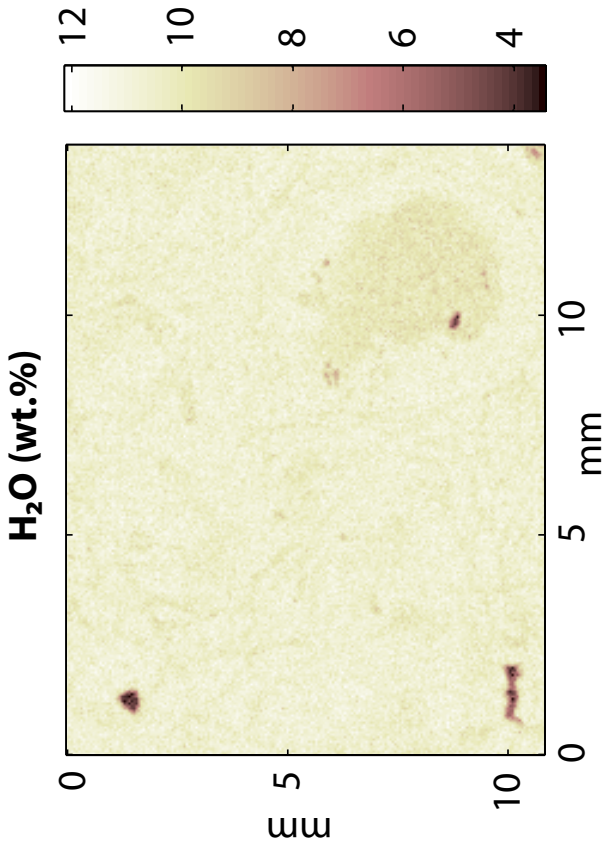


ÉCHANTILLON xx3786 (massif du Koniambo): Pourcentage de phases.



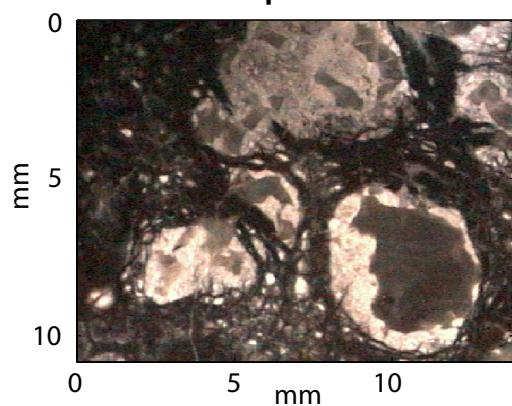
ÉCHANTILLON Ti-24 (massif de Tiébaghi)



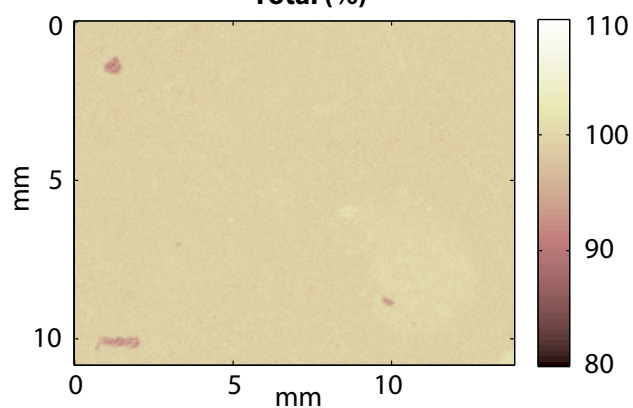


ÉCHANTILLON Ti 24 (massif de Tiébaghi): Pourcentage de phases.

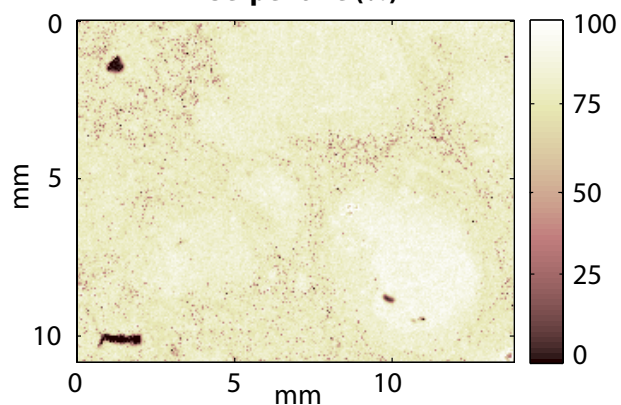
Optical



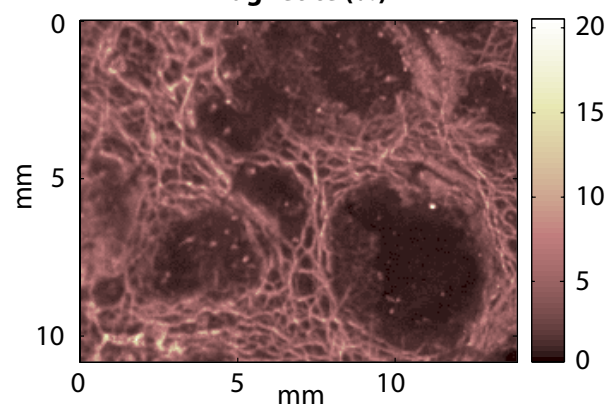
Total (%)



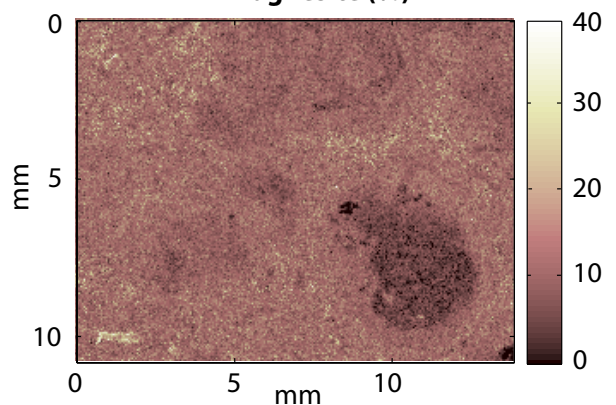
Serpentine (%)



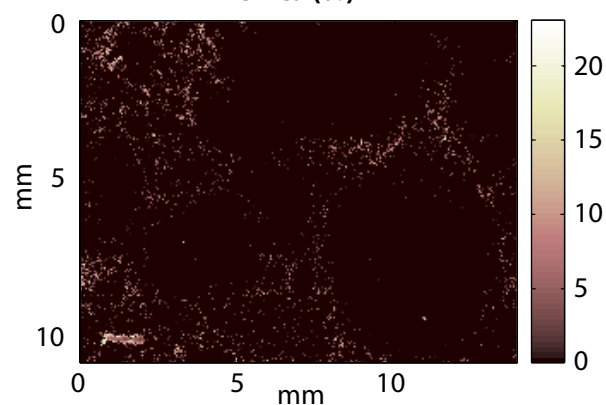
Magnetite (%)



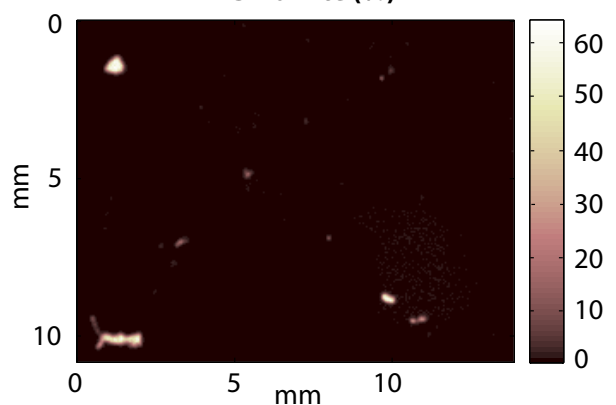
Magnesite (%)



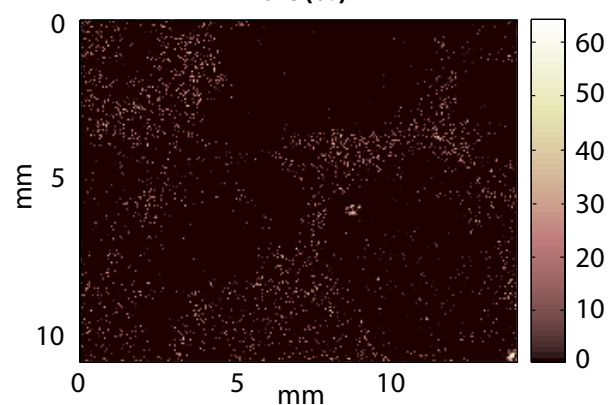
Silica (%)



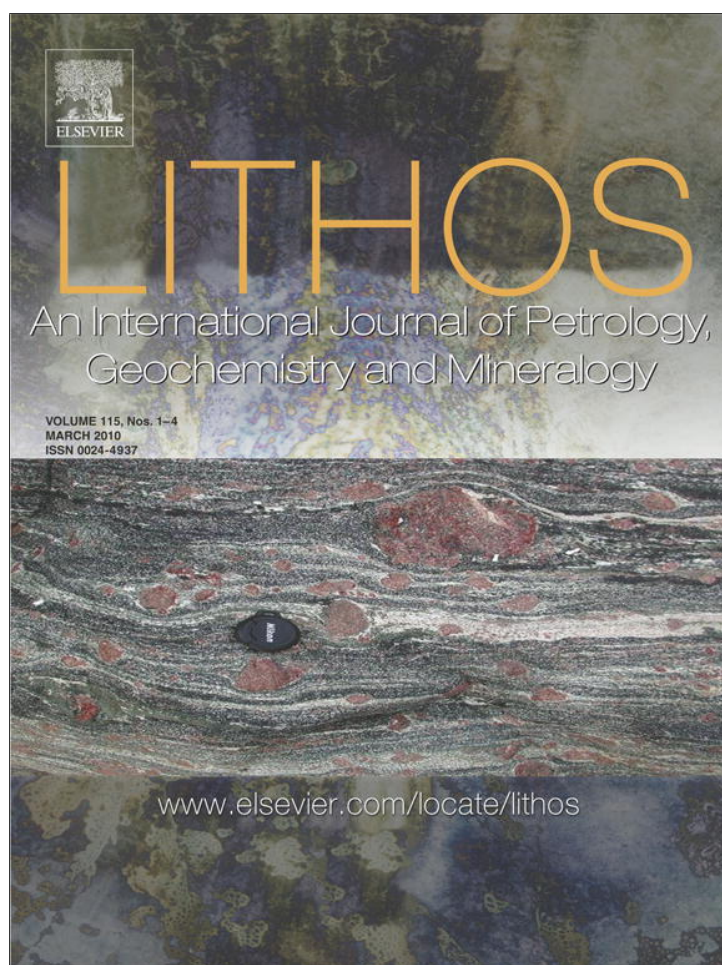
Chromite (%)



Talc (%)



Article Ulrich *et al.* 2010
Lithos



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

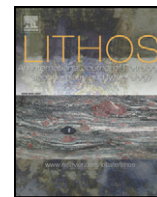
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Lithos

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lithos

Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: The New Caledonia ophiolite

Marc Ulrich^{a,b,*}, Christian Picard^c, Stéphane Guillot^b, Catherine Chauvel^b,
Dominique Cluzel^a, Sébastien Meffre^d

^a PPME, EA 3325, Université de la Nouvelle-Calédonie, 98851, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

^b LGCA-CNRS, UMR 5025, Université Grenoble 1, 38041, Grenoble, France

^c UMR 6249 Chrono-environnement, Université de Franche Comté, 25000, Besançon, France

^d ARC Centre of Excellence in Ore Deposits, University of Tasmania, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2009

Accepted 22 December 2009

Available online 6 January 2010

Keywords:

New Caledonia

Ophiolite

Refertilization

Peridotite

Partial melting

Rare earth element

ABSTRACT

The origin of the New Caledonia ophiolite (South West Pacific), one of the largest in the world, is controversial. This nappe of ultramafic rocks (300 km long, 50 km wide and 2 km thick) is thrust upon a smaller nappe (Poya terrane) composed of basalts from mid-ocean ridges (MORB), back arc basins (BABB) and ocean islands (OIB). This nappe was tectonically accreted from the subducting plate prior and during the obduction of the ultramafic nappe.

The bulk of the ophiolite is composed of highly depleted harzburgites (\pm dunites) with characteristic U-shaped bulk-rock rare-earth element (REE) patterns that are attributed to their formation in a forearc environment. In contrast, the origin of spoon-shaped REE patterns of lherzolites in the northernmost klippen was unclear. Our new major element and REE data on whole rocks, spinel and clinopyroxene establish the abyssal affinity of these lherzolites. Significant LREE enrichment in the lherzolites is best explained by partial melting in a spreading ridge, followed by near in-situ refertilization from deeper mantle melts. Using equilibrium melting equations, we show that melts extracted from these lherzolites are compositionally similar to the MORB of the Poya terrane. This is used to infer that the ultramafic nappe and the mafic Poya terrane represent oceanic lithosphere of a single marginal basin that formed during the late Cretaceous. In contrast, our spinel data highlights the strong forearc affinities of the most depleted harzburgites whose compositions are best modeled by hydrous melting of a source that had previously experienced depletion in a spreading ridge. The New Caledonian boninites probably formed during this second stage of partial melting.

The two melting events in the New Caledonia ophiolite record the rapid transition from oceanic accretion to convergence in the South Loyalty Basin during the Late Paleocene, with initiation of a new subduction zone at or near the ridge axis.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is now clearly established that ophiolites represent segments of obducted oceanic lithosphere. In that sense, they provide a unique opportunity to study the physical and chemical processes that affect the upper mantle in mid oceanic and subduction environments. The Cretaceous to Eocene New Caledonia ophiolite is an extensive and very well-exposed mafic–ultramafic complex (Avias, 1967; Collot et al., 1987; Prinzhofer, 1981) that is still partially connected to the modern oceanic floor of the South Loyalty Basin to the east of the island (Fig. 1). The ophiolite is dominated by harzburgites and dunites; minor spinel and plagioclase lherzolites are restricted to the northernmost massifs.

Considerable discussion has focused on the origin and tectonic setting of the ultramafic rocks. Lherzolic massifs worldwide have characteristics consistent with generation from a depleted mantle that had been affected by secondary magmatic impregnation (Nicolas and Dupuy, 1984; Takazawa et al., 2003; Muntener et al., 2004; Niu, 2004; Le Roux et al., 2007; Piccardo et al., 2007; Barth et al., 2008). Many lherzolites are thought to form in fertile mid-oceanic environments (Boudier and Nicolas, 1985; Nicolas and Boudier, 2003) but previous studies of the New Caledonia peridotites suggest that they come from a supra-subduction setting (Cluzel et al., 2001; Whattam, 2008; Whattam et al., 2008). Similarly, the close spatial and temporal association in the magmatic Poya terrane of New Caledonia of MORB (Eissen et al., 1998; Cluzel et al., 2001) and boninites (Sameshima et al., 1983; Cameron, 1989) provides evidence for magmatism in mid-ocean ridge and forearc subduction settings (Whattam, 2008; Whattam et al., 2008).

* Corresponding author. PPME, EA 3325, Université de la Nouvelle-Calédonie, 98851, Nouméa, France.

E-mail address: marc.ulrich@univ-nc.nc (M. Ulrich).

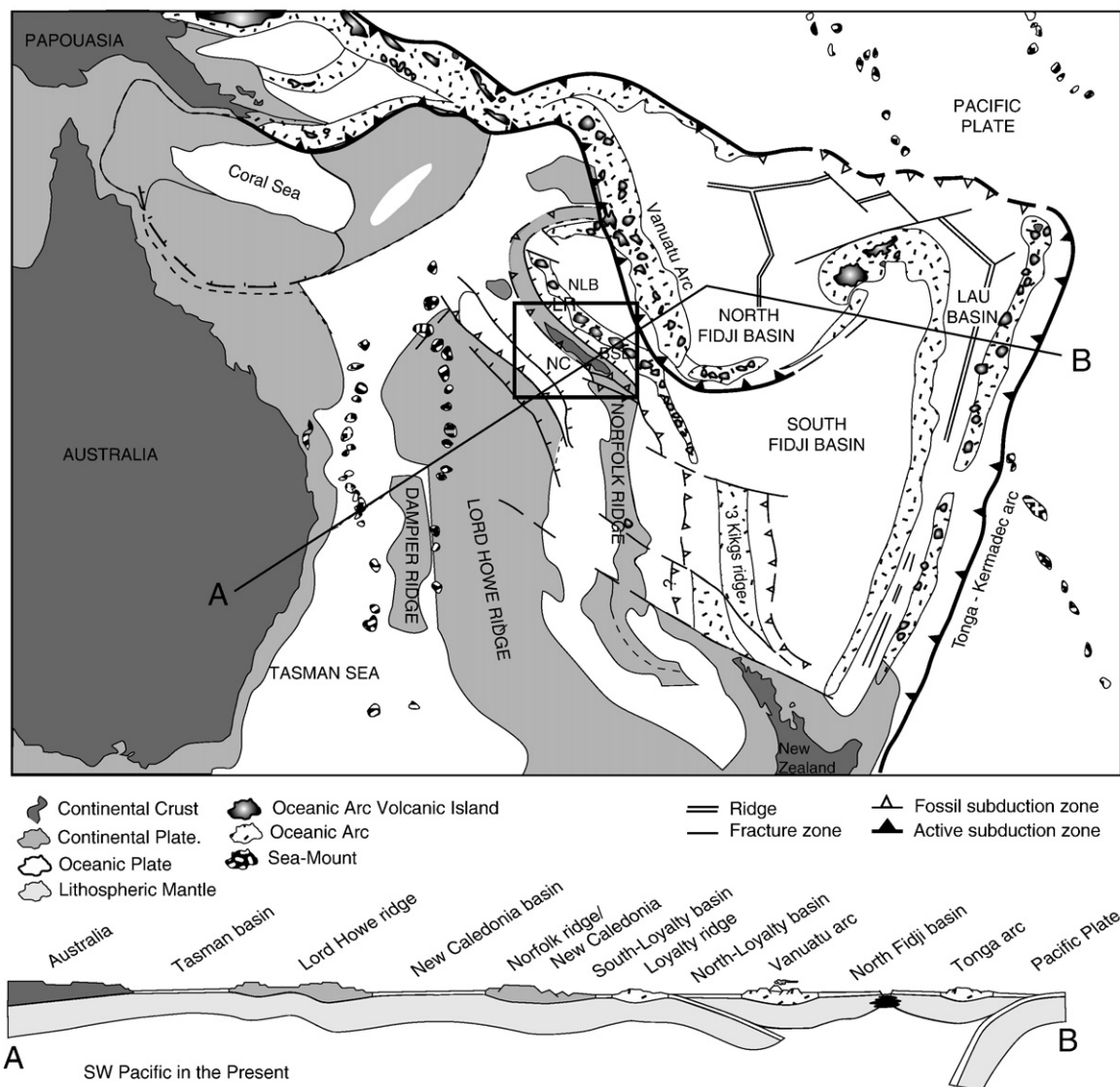


Fig. 1. Structural map of Southwest Pacific (modified from Cluzel et al., 2001). NC: New Caledonia; SLB: South Loyalty Basin; NLB: North Loyalty Basin.

The aim of this study is to determine the origin of the ophiolite and the nature of the petrological processes resulting in the diversity of the peridotites. Using major and rare earth element analyses, we modeled the geochemical trends of residual peridotites from both ridge and supra-subduction zone environments and compared the results with the New Caledonia peridotites. We finally discuss the association of the peridotites with the genesis of MOR-type melts of the underlying Poya terrane. Our results suggest that the lherzolites and harzburgites of the New Caledonia ophiolite record two stages of partial melting in the South Loyalty Basin as it evolved from an ocean ridge to a subduction setting.

2. Geological setting and petrologic description

New Caledonia lies on the Norfolk ridge, 2000 km east of Australia (Fig. 1). Both the ridge and the island form part of a tectonic patchwork of Permian to Eocene volcano-sedimentary terranes that were amalgamated during two periods of convergence, the first in the Early Cretaceous (Rangitata orogen) (Paris, 1981) and the second in the Late Eocene (Alpine orogen) (Paris, 1981; Aitchison et al., 1995). The two periods were separated by the opening of marginal basins such as the Late-Cretaceous to Paleocene Tasman Sea and the New

Caledonian and South Loyalty Basins. Allochthonous Cretaceous to Paleocene ophiolites now overlie Carboniferous–Eocene basement of the island of New Caledonia.

The Poya volcanic terrane is exposed on both sides of the northern part of the island. It is overlaid by three small ultramafic bodies, the Koniambo Massif, the Tiebaghi Massif and the Poum Massif and the much larger Massif du Sud that forms most of the southern part of the island (Fig. 2). These massifs are the focus of our study.

2.1. The magmatic Poya terrane

The Poya terrane is mainly exposed between Noumea and Koumac on the west coast of New Caledonia, as well as beneath the peridotites on the east coast (Poindimié and Touho sectors) (Fig. 2). The Poya terrane is interpreted as a set of tectonic slices of oceanic crust that were scraped off the down-going plate (the South Loyalty Basin), in front of the Loyalty arc, and then thrust “en bloc” onto the Norfolk Ridge basement during the Late Eocene (Cluzel et al., 2001).

Although some previous studies (e.g. Paris, 1981) argued that Poya terrane is autochthonous, an allochthonous origin, based upon tectonic, geochemical and stratigraphic evidence (Aitchison et al., 1995; Cluzel et al., 1997; 2001; Eissen et al., 1998), is now widely accepted.

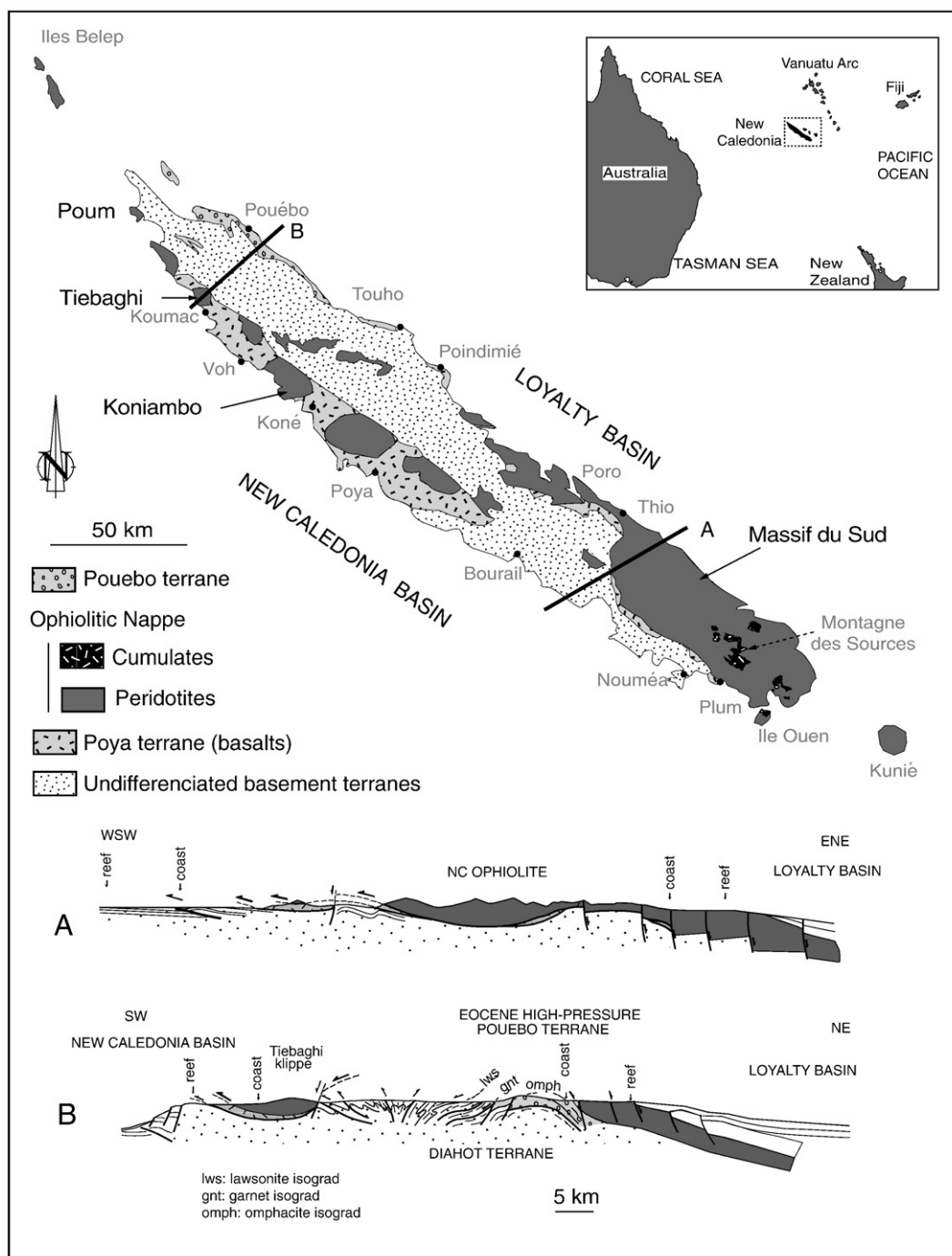


Fig. 2. Simplified geological map of the New Caledonia, showing the localization of the ophiolitic massifs presented in this study. The Pouébo terrane (not developed in this paper) consists of a melange of eclogite-facies magmatic rocks genetically related to the Poya terrane which were metamorphosed in the northeast dipping subduction (Cluzel et al., 1994, 2001; Rawling and Lister, 2002; Fitzherbert et al., 2004; Spandler et al., 2004, 2005; Fitzherbert et al., 2005).

Likewise, considering the chemical composition of both terranes, it is now clearly established that the Poya terrane cannot be considered as the detached cover of the overlying ultramafic terrane (Eissen et al., 1998).

Cluzel et al. (1994, 1997, 2001) Aitchison et al. (1995) and Eissen et al. (1998) have described the petrological, mineralogical, geochemical and micropaleontological aspects of the terrane, which may be summarized as follows. The Poya terrane is mainly composed of pillow basalts and dolerites with minor abyssal argillites that contain Campanian to Late Paleocene or Early Eocene radiolarians. MORB-type tholeiites dominate (ca. 90%) but minor back-arc basin basalts (BABB, ca. 5%), and ocean island basalts (OIB) are also present (Eissen et al.,

1998; Cluzel et al., 2001). Calcareous sediments containing Early- to Mid-Eocene foraminifera are interlayered with the back-arc and ocean island basalts (D. Cluzel, unpublished data), which probably represent small seamounts on older (Campanian–Early Eocene) MORB crust.

Boninites are found in rare, small outcrops close to the serpentinized peridotite thrust sheets near Koné (Fig. 2). These black and extremely well-preserved glassy rocks occur as dykes or pillow lavas. Although these boninites appear to form part of the Poya terrane, isotopic data published by Cameron et al. (2003) demonstrate that these rocks are petrogenetically and tectonically unrelated to the magmatic terrane.

2.2. The New Caledonian Ultramafic Nappe

Ultramafic rocks, mainly harzburgites and minor dunites, outcrop extensively throughout New Caledonia. The largest continuous massif (the Massif du Sud) occurs in the south of the island. Smaller isolated klippen along the west coast of the main island (La Grande Terre) are connected to submarine outcrops that extend approximately 300 km north of the island (Collot and Missègue, 1988). The ultramafic rocks are thought to be oceanic lithosphere of the Loyalty Basin that was obducted at the end of the Late Eocene when the Loyalty arc collided with the Norfolk continental ridge (Collot et al., 1986; Aitchison et al., 1995; Cluzel et al., 2001).

2.2.1. The Massif du Sud

The Massif du Sud covers an area of approximately 6000 km² (Fig. 2). It is characterized by harzburgites with local intercalations of chromite-rich dunites and orthopyroxenites that are overlain by a lower crustal cumulate sequence containing dunite, wehrlite, pyroxenite and gabbro (Fig. 3). The cumulate rocks are restricted to the southern and the upper part of the massif (Prinzhofer, 1981).

The harzburgite from the mantle sequence consists of olivine (80 to 90%, locally serpentinized), orthopyroxene (10 to 20%) and minor spinel (<1%). Clinopyroxene is only found in pyroxenite dykes. On the eastern side of the Massif du Sud (Poro sector, Fig. 2), exceptionally fresh and well-preserved peridotites have primary mineralogical compositions identical to the more serpentinized rocks of the rest of the massif.

Cumulates from the Montagne des Sources (Fig. 2) area, consist of alternating dunites and gabbros at three superposed levels. At the bottom, ribbon-shaped, 1–10 m-thick folded layers of dunite rest directly on mantle harzburgites. The middle level is composed by

various rock types – wehrlite, orthopyroxenite, clinopyroxenite and websterite – and the upper level is mainly composed of gabbro and gabbro-norite. As previously pointed out, mafic volcanic rocks comagmatic with the New Caledonia ophiolitic sequence are absent.

2.2.2. The Koniambo massif

The Koniambo massif, in the Koné area, is composed of three lithological assemblages that overly the Poya terrane: a strongly serpentinized harzburgite–dunite sequence at the base, followed by a spinel dunite sequence and a succession of sheets composed of harzburgite and minor dunite (Fig. 3) (Audet, 2008).

The basal harzburgite–dunite unit is totally serpentinized and highly silicified. The overlying dunites are homogenous and fine grained. Olivine, 30% serpentinized is associated with less than 1% of orthopyroxene and spinel.

The uppermost sequence is mainly composed of harzburgite and sheets of dunite. The proportion of orthopyroxene increases from the bottom to the top of the sequence. Clinopyroxene is locally present as an accessory phase in the upper part of the massif and rare dunite forms thin (<1 m) and discontinuous horizons.

2.2.3. The Tiebaghi massif and the Poup massif

These massifs occur at the far northwestern coast of the island. According to Moutte (1979) and Sécher (1981) the massifs are composed of pyroxene-rich mantle peridotite associated with pyroxenite and chromitite with no overlying crustal sequence (Fig. 3). The degree of serpentinization decreases from near 100% in the lower serpentinized and silicified layer to about 60% in the upper part of the massif. The proportion of pyroxene, first orthopyroxene and then clinopyroxene, also increases from the base to the top.

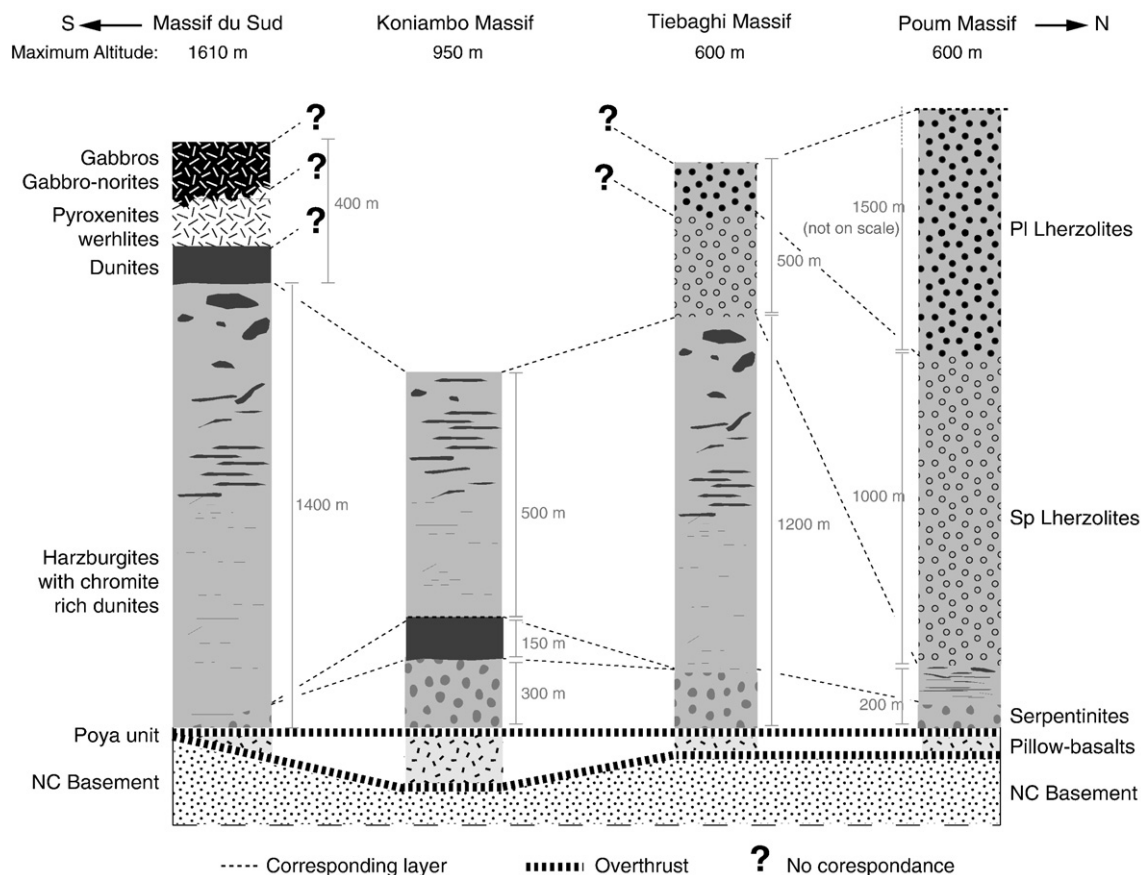


Fig. 3. Comparative and schematic stratigraphic column of the four studied massifs: the Massif du Sud, the Koniambo massif, the Tiebaghi massif and the Poup massif. Approximate thicknesses and maximum altitude are from Prinzhofer (1981; Massif du Sud), Audet (2008; Koniambo massif), Moutte (1979; Tiebaghi massif) and Sécher (1981; Poup massif).

Harzburgite is the dominant lithology in the Tiebaghi massif, while the Poum massif is composed mainly of spinel and plagioclase lherzolites. The composition of the harzburgites is variable: the orthopyroxene content varies from 10 to 50% of the rock and coexists with minor spinel (1%) and diopside (up to 1%). This sequence alternates with ≤ 40 m thick dunite layers.

Spinel and plagioclase lherzolites from the upper units of the massifs exhibit porphyroblastic textures characterized by large orthopyroxene grains (5–12 mm) with diopside exsolution lamellae and moderately serpentinized olivine grains. Millimeter-sized spinel grains are associated with the orthopyroxene porphyroblasts. Clinopyroxene comprises 5–10% of the spinel lherzolites, and up to 15% of plagioclase lherzolites. It is sometimes interstitial, with lobate rims (Fig. 4), and is either associated with orthopyroxene and spinel or altered plagioclase. Plagioclase also displays rounded shapes and is typically interstitial between olivine grains (Fig. 4). It sometimes forms coronas around small rounded grains of pyroxene, olivine or spinel.

3. Geochemical data

Whole rock major and rare earth element (REE) analyses of samples from the Massif du Sud, the Koniambo, the Tiebaghi and the Poum massifs were performed at the LGCA (University of Grenoble, France) (Table 1).

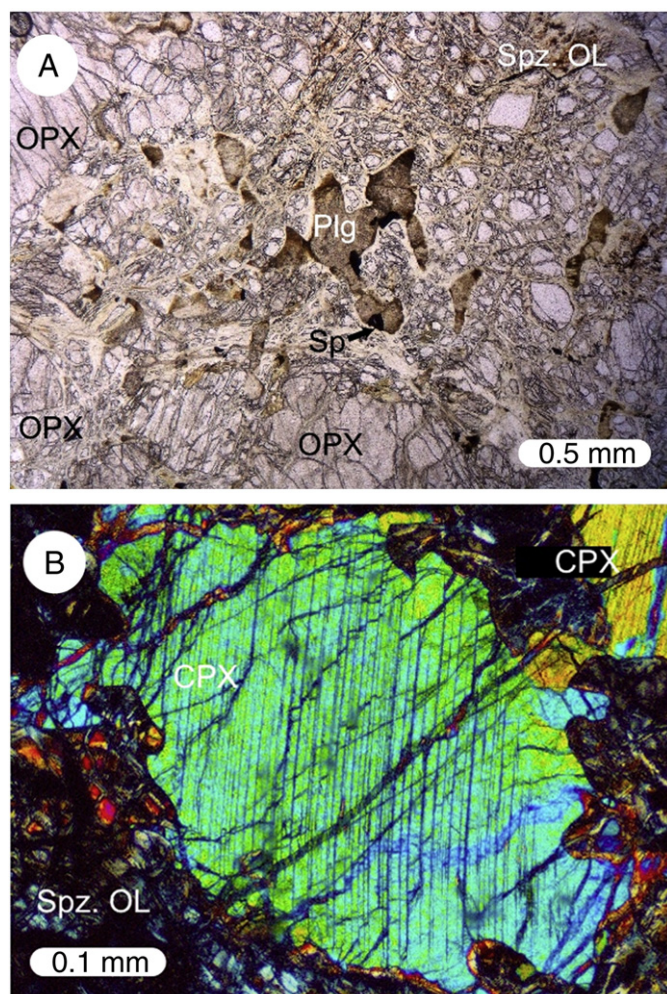


Fig. 4. Microtextures of plagioclase lherzolite from the Poum massif and spinel lherzolite from the Tiebaghi massif. A: Interstitial plagioclase between serpentinized olivine. B: Clinopyroxene with lobate rims in spinel lherzolite (Spz OL: Serpentinized olivine; OPX: Orthopyroxene; CPX: Clinopyroxene; Sp: Spinel; Plg: Plagioclase).

Concentrations of major elements were determined by ICP-AES using a Perkin Elmer 3000 DV spectrometer using the method of Cotten et al. (1995). Our results agree well with reference values of Govindaraju (1995) for the serpentinite standard UB-N. Analytical uncertainties are $<2\%$ for SiO_2 and $<5\%$ for other major elements (except for K_2O and P_2O_5 , which are present in very low concentrations).

REE concentrations were determined by a method derived from Barrat et al. (1996) using an Agilent 7500ce ICP-MS. About 100 mg of powder were dissolved in a HF-HClO_4 mixture (5:1) in Teflon containers. Complete dissolution was achieved in steel jacketed PARR bombs for 5 days at 140°C . REE were purified using AG50W-X8 200–400 mesh cation-resin ion-exchange columns. The international standard BHVO-2 was used to calibrate the ICP-MS, and the UB-N serpentinite standard was analyzed as an unknown. Measured blanks for each REE taken separately were generally much lower than 10 pg and are thus negligible in comparison with the total amount of REE processed during sample analysis. The precision obtained by our method is indicated by the relative standard deviation (RSD) values, based on multiple determinations made in independent analytical procedures. The RSD values for all REE are $<5\%$, and results on UB-N are consistent with the values previously published by Garbe-Schonberg (1993).

The major element compositions of spinels (Table 2) were obtained using Central Science Laboratory Cameca SX100 electron microprobe on thin sections at the University of Tasmania using pure metals and mineral standards.

Clinopyroxene crystals from 4 different samples (Table 3) were separated to analyze their REE contents. Samples were crushed and sieved to retain the 160 to 200 μm fractions then clinopyroxene was separated using Frantz magnetic separator prior to hand picking and mounting into a 2.5 mm epoxy mount. The REE compositions were determined using an Agilent 7500cs ICPMS and a New Wave 193 nm solid state laser at the University of Tasmania. Ablation was performed using a 100 micron spot size with the laser pulsing at 10 Hz in a custom-made chamber in an He atmosphere. Concentrations were determined using the standard glass NIST 612 analyzed about every hour using ^{43}Ca (determined from the electron microprobe) as the internal standard element. A secondary standard glass (BCR-2) was also analyzed at the same time as the samples. Measured values for the standard BCR-2 are similar to those published by Jochum and Nohl (2008).

3.1. Major elements

Major element concentrations are typical of serpentinized peridotite (loss on ignition ~ 10 wt.%). Samples from the northern massifs record large compositional range with wide variation in the Al_2O_3 and MgO contents and considerable scatter of CaO and SiO_2 (Fig. 5C,D). Except for CaO , correlation trends observed for the lherzolites between element oxides and MgO abundance are consistent with those defined for abyssal peridotites (Niu et al., 1997). In contrast, harzburgites in all the massifs are more homogeneous with lower Al_2O_3 , Na_2O and K_2O and higher MgO contents.

Compared to modern peridotites from well-constrained tectonic settings (Ishii et al., 1992; Niu, 2004; Hattori and Guillot, 2007), the lherzolites from northern massifs in New Caledonia are similar in composition to abyssal peridotite while harzburgites from the entire ophiolite are similar to typical Mariana forearc peridotites (Fig. 5).

3.2. Whole rock rare earth elements

The whole rock REE contents in all samples is low, $<10^{-2}$ ppm. Each lithology has a distinctive pattern (Fig. 6): harzburgites from all massifs are characterized by marked enrichments of the LREE and HREE over the MREE (U-shaped patterns), and peridotites from northern massifs (Tiebaghi and Poum) are slightly less depleted in M- and HREE than those from the centre (Koniambo) and south (Massif du Sud) of the island. Prinzhofer and Allegre (1985) reported systematic negative Eu

Table 1

Whole rock major and rare earth elements of the New Caledonia peridotites (<D.L.: Lower than the detection limit), REF.: References, corresponding to Govindaraju (1995) for major element concentrations and to Garbe-Schonberg (1993) for REE concentration (RSD: Relative Standard Deviation). Complete data are available online as a supplementary table.

Sample	xx3127	xx3131	Yaté 1	POR 6	POR11	Ti 2	Ti 48-06	Ti 50	Poum 2	Poum 3
Location	Koniambo	Koniambo	Massif du Sud	Massif du Sud	Massif du Sud	Tiébaghi	Tiébaghi	Tiébaghi	Poum	Poum
Nature	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz	Lhz
SiO ₂ (wt.%)	40.18	40.81	39.78	43.99	44.85	40.51	40.61	40.80	39.72	39.26
TiO ₂	0.002	0.003	0.001	0.001	0.004	0.030	0.013	0.014	0.020	0.010
Al ₂ O ₃	0.25	0.54	1.14	1.04	1.03	1.51	1.52	1.64	1.62	1.08
FeOT	7.37	7.13	7.32	8.23	7.89	8.36	7.67	7.68	7.76	7.77
MnO	0.11	0.10	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	39.38	40.63	41.96	46.77	45.45	38.70	38.09	38.55	37.52	38.86
CaO	0.14	0.36	0.14	0.40	0.44	1.67	1.48	1.53	1.85	1.17
Na ₂ O	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.02	<D.L.
K ₂ O	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	0.01	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.
P ₂ O ₅	<D.L.	<D.L.	0.00	0.06	0.13	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.13	<D.L.
LOI	10.80	9.78	8.67	0.19	0.13	9.01	9.60	9.15	11.33	11.34
SUM	98.23	99.33	99.15	100.79	100.04	99.93	99.08	99.47	99.93	99.61
La (ppm)	0.0112	0.0174	0.0175	0.0185	0.0418	0.0080	0.0014	0.0145	0.0067	0.0066
Ce	0.0139	0.0404	0.0350	0.0398	0.0864	0.0290	0.0014	0.0268	0.0150	0.0152
Pr	0.0013	0.0052	0.0038	0.0047	0.0092	0.0080	0.0004	0.0020	0.0017	0.0016
Nd	0.0055	0.0200	0.0124	0.0193	0.0327	0.0560	0.0042	0.0089	0.0089	0.0074
Sm	0.0021	0.0052	0.0021	0.0033	0.0057	0.0345	0.0097	0.0123	0.0088	0.0041
Eu	0.0009	0.0007	0.0004	0.0010	0.0016	0.0183	0.0054	0.0070	0.0050	0.0021
Gd	0.0032	0.0043	0.0018	0.0034	0.0051	0.0847	0.0425	0.0503	0.0378	0.0136
Tb	0.0007	0.0008	0.0003	0.0006	0.0010	0.0166	0.0098	0.0117	0.0096	0.0039
Dy	0.0056	0.0052	0.0023	0.0036	0.0061	0.1380	0.0954	0.1130	0.0877	0.0373
Ho	0.0015	0.0011	0.0006	0.0007	0.0014	0.0323	0.0245	0.0301	0.0236	0.0107
Er	0.0056	0.0039	0.0019	0.0023	0.0043	0.1140	0.0850	0.1050	0.0834	0.0402
Tm	0.0010	0.0008	0.0004	0.0004	0.0008	0.0184	0.0147	0.0175	0.0139	0.0071
Yb	0.0086	0.0075	0.0040	0.0039	0.0077	0.1310	0.1110	0.1270	0.0999	0.0531
Lu	0.0017	0.0016	0.0010	0.0010	0.0017	0.0208	0.0201	0.0219	0.0163	0.0091

anomalies, but our samples display both negative and positive Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.33\text{--}6.78$). The REE contents of lherzolites from the northern massifs are different to those of the harzburgites. The lherzolites show strong LREE depletion with a slight enrichment in La–Ce–Pr and the plagioclase lherzolites are systematically more REE-enriched than the spinel lherzolites.

3.3. Spinel

Spinel in plagioclase-free peridotite of the northern massif (Fig. 7) is relatively magnesian-rich ($\text{Mg}\# > 0.6$) with low chromian content ($\text{Cr}\# \approx 0.3$) and plots in the field of abyssal peridotites. In contrast,

spinel from the Massif du Sud and the Koniambo massif has lower $\text{Mg}\#$ (0.4 to 0.6) and higher $\text{Cr}\#$ (0.55 to 0.75). Spinel from plagioclase lherzolites has compositions intermediate between the most fertile and the most refractory peridotites. Ti contents are significantly higher ($> 0.25\%$) than the other peridotite spinel ($< 0.1\%$).

3.4. Rare earth elements in clinopyroxene

All clinopyroxenes analyzed in this study have steeply plunging LREE patterns with flat to humped M- to HREE pattern (Fig. 8). They are similar to abyssal peridotites (Johnson et al., 1990; Johnson and Dick, 1992) but different from supra-subduction peridotites (Parkin-

Table 2

Spinel major element analyses of NC peridotites (Hz: harzburgites; Sp-Lhz: spinel-lherzolites; Pl-Lhz: plagioclase-lherzolites).

Sample	Nature	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	NiO	ZnO	CaO	SUM	Cr#	Mg#	Fe ₃ #
<i>Massif du Sud</i>															
25-1A chr2	Hz	0.03	0.02	14.72	50.89	24.39	9.73	0.13	0.07	0.22	<D.L.	100.20	0.70	0.47	0.07
25-1A chr4	Hz	0.03	0.02	13.21	51.60	24.52	9.60	0.16	0.08	0.23	0.01	99.47	0.72	0.48	0.08
15-1B chr2	Hz	0.02	<D.L.	17.92	50.72	18.85	11.67	0.16	0.03	0.03	0.02	99.42	0.66	0.56	0.02
15-1B chr3	Hz	0.02	0.02	17.58	50.35	19.90	11.08	0.13	0.02	0.17	<D.L.	99.27	0.66	0.53	0.03
<i>Koniambo massif</i>															
xx3142 chr1	Hz	<D.L.	0.01	22.08	47.61	16.47	11.81	0.32	0.08	0.23	<D.L.	98.95	0.59	0.56	<0.01
xx3141 chr3	Hz	<D.L.	0.03	23.80	47.23	13.60	14.07	0.25	0.07	0.17	<D.L.	99.55	0.57	0.65	<0.01
xx3134 chr2	Hz	<D.L.	0.01	27.65	42.11	15.36	13.52	0.25	0.07	0.13	<D.L.	99.31	0.51	0.62	<0.01
xx3124 chr1	Hz	<D.L.	0.02	15.46	55.62	15.52	11.87	0.31	0.06	0.18	<D.L.	99.37	0.71	0.58	<0.01
<i>Tiébaghi massif</i>															
8-10I chr2	Sp-Lhz	0.02	0.03	40.02	28.06	15.10	16.08	0.11	0.20	0.11	0.01	99.74	0.32	0.69	0.02
8-10I chr3	Sp-Lhz	0.03	0.03	38.96	30.32	13.30	17.18	0.08	0.18	0.18	0.01	100.26	0.34	0.73	0.02
8-10I chr4	Sp-Lhz	0.02	0.02	39.32	30.00	14.16	16.91	0.02	0.19	0.12	0.01	100.77	0.34	0.71	0.02
8-10I chr6	Sp-Lhz	0.03	0.03	38.22	30.71	13.45	17.08	0.09	0.23	0.03	0.02	99.90	0.35	0.73	0.02
<i>Poum massif</i>															
7-1A chr7	Pl-Lhz	0.05	0.34	23.56	41.15	21.94	12.14	0.18	0.14	0.19	0.10	99.79	0.54	0.57	0.06
7-1A chr9	Pl-Lhz	0.02	0.34	25.35	40.71	21.26	13.12	0.13	0.13	0.26	0.04	101.35	0.52	0.60	0.06
Poum 13	Pl-Lhz	0.02	<D.L.	43.25	23.47	14.51	16.98	0.17	<D.L.	<D.L.	<D.L.	98.68	0.27	0.72	0.02
Poum 11	Pl-Lhz	0.01	<D.L.	27.17	41.29	17.12	13.50	0.30	<D.L.	<D.L.	<D.L.	99.53	0.50	0.62	0.02

Table 3

Measured clinopyroxene rare earth element concentrations. Values for the reference material BCR-2 are from Jochum and Nohl (2008).

Sample name	Ti 48-06	Ti 50	Ti 50	Ti 50	Ti 50	Poum 13	Poum 13	Poum 13	Poum 11	Poum 11	Poum 11	BCR-2	BCR-2
Cpx name	MA06a17	MA06a03	MA06a04	MA06a05	MA06a07	MA06a35	MA06a36	MA06a38	MA06a41	MA06a42	MA06a43	Standard	Reference
Ce	0.008	0.028	0.006	0.006	0.029	0.047	0.050	0.034	0.022	0.013	0.038	52.8	53.3
Pr	0.011	0.015	0.002	<D.L.	0.014	0.009	0.011	0.016	0.006	0.007	0.010	6.69	6.70
Nd	<D.L.	0.176	0.326	<D.L.	0.074	0.108	0.134	0.131	0.072	0.039	0.111	27.3	28.9
Sm	0.142	0.130	0.162	0.166	0.152	0.160	0.305	0.159	<D.L.	0.019	0.030	6.62	6.59
Eu	0.071	0.093	0.099	0.099	0.105	0.094	0.066	0.072	0.016	0.012	0.011	1.94	1.97
Gd	0.493	0.507	0.645	0.616	0.684	0.488	0.596	0.463	0.102	0.117	0.116	6.71	6.71
Tb	0.135	0.145	0.167	0.165	0.186	0.146	0.156	0.136	0.031	0.028	0.026	1.00	1.02
Dy	1.06	1.22	1.33	1.28	1.31	1.21	1.23	1.19	0.35	0.28	0.28	6.70	6.44
Ho	0.263	0.286	0.332	0.322	0.355	0.293	0.327	0.272	0.105	0.087	0.075	1.32	1.27
Er	0.849	0.922	1.06	1.06	1.05	0.993	1.05	0.992	0.339	0.355	0.275	3.69	3.70
Tm	0.126	0.143	0.169	0.165	0.159	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.530	0.510
Yb	0.854	0.880	1.04	1.08	1.06	0.996	1.14	0.985	0.480	0.352	0.388	3.62	3.39
Lu	0.130	0.125	0.152	0.140	0.144	0.159	0.154	0.152	0.065	0.058	0.056	0.530	0.500

son et al., 1992). Clinopyroxene from plagioclase lherzolites (Ti 48.06, Poum 11 and Poum 13; Table 3) display negative Eu anomalies ($Eu/Eu^* = 0.46$ to 0.75) that result from equilibration with the plagioclase. Clinopyroxene from the sample Poum 11 has lower REE contents than in other samples which suggests a higher degree of partial melting.

4. Discussion

Our new geochemical data show that the differences between peridotites from the Massif du Sud and the northern massifs are probably due to various degrees of partial melting. However, special features such as LREE enrichment marked by U-shaped patterns require an additional process.

The discussion below begins with the possible relationships between origin of the New Caledonia ophiolite, the degree of partial melting, and the processes responsible for the LREE enrichment and

U-shaped REE patterns. We then use these results to shed some light on the geodynamic settings in which the rocks formed.

4.1. Effects of serpentinization

First we evaluate the influence of serpentinization on the chemical element budgets of the peridotites. The effects of the serpentinization on element mobility are now well documented (e.g. Niu, 2004; Iyer et al., 2008; Deschamps et al., 2010). For example, it is now clearly established that the high field strength elements (HFSE) are largely immobile both during hydration on the seafloor (Niu, 2004) and during serpentinization of forearc mantle (You et al. 1996). Niu (2004) showed that major elements are generally immobile if the serpentinization only affects the olivine, in which case only MgO is generally slightly depleted. However, when clinopyroxene is altered, CaO is removed. This observation explains why CaO concentrations in the lherzolites are so scattered in Fig. 5.

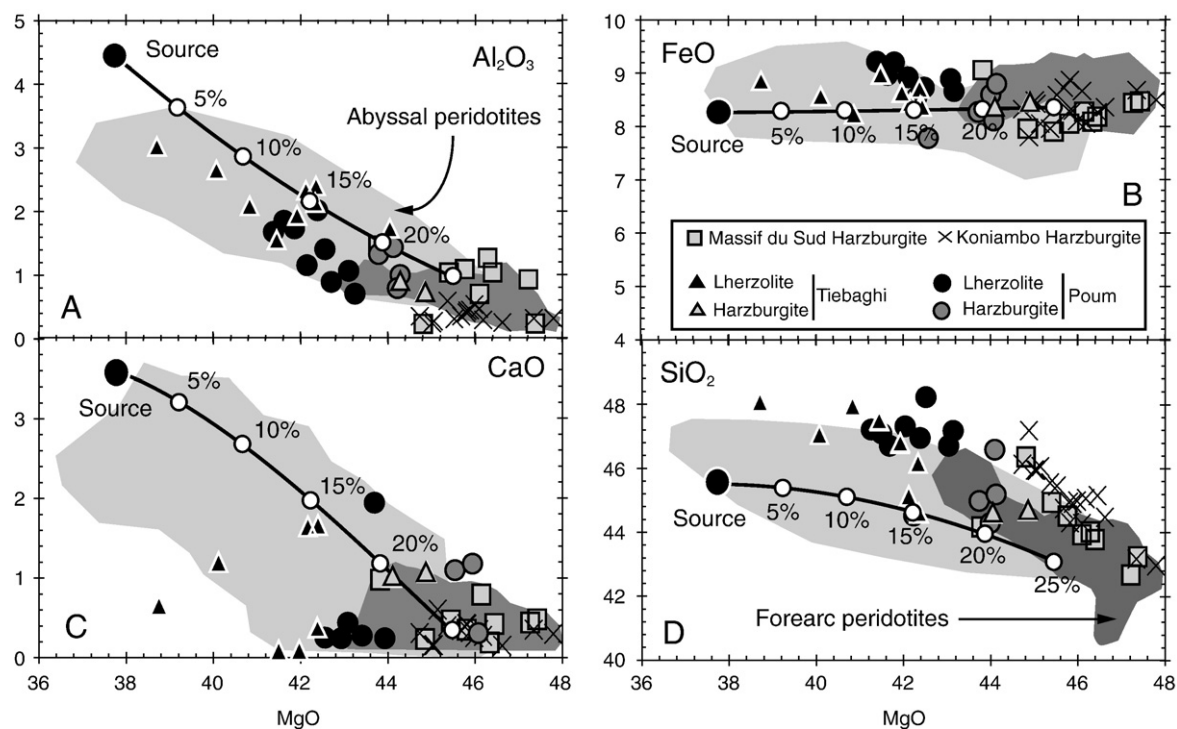


Fig. 5. Major oxides vs. MgO diagrams for whole rocks of New Caledonia peridotites compared with calculated trends for residual peridotites using the model of Niu (1997). Element concentrations are recalculated to 100% on LOI-free basis. Data sources for abyssal peridotites and supra-subduction peridotites are from Niu (2004) and from Ishii et al. (1992) respectively. Source end-member is from McDonough and Sun (1995). The melting calculation assumed polybaric near-fractional melting of a spinel peridotite from 2.5 GPa to 0.4 GPa. Numbers along the trends correspond to percent melting.

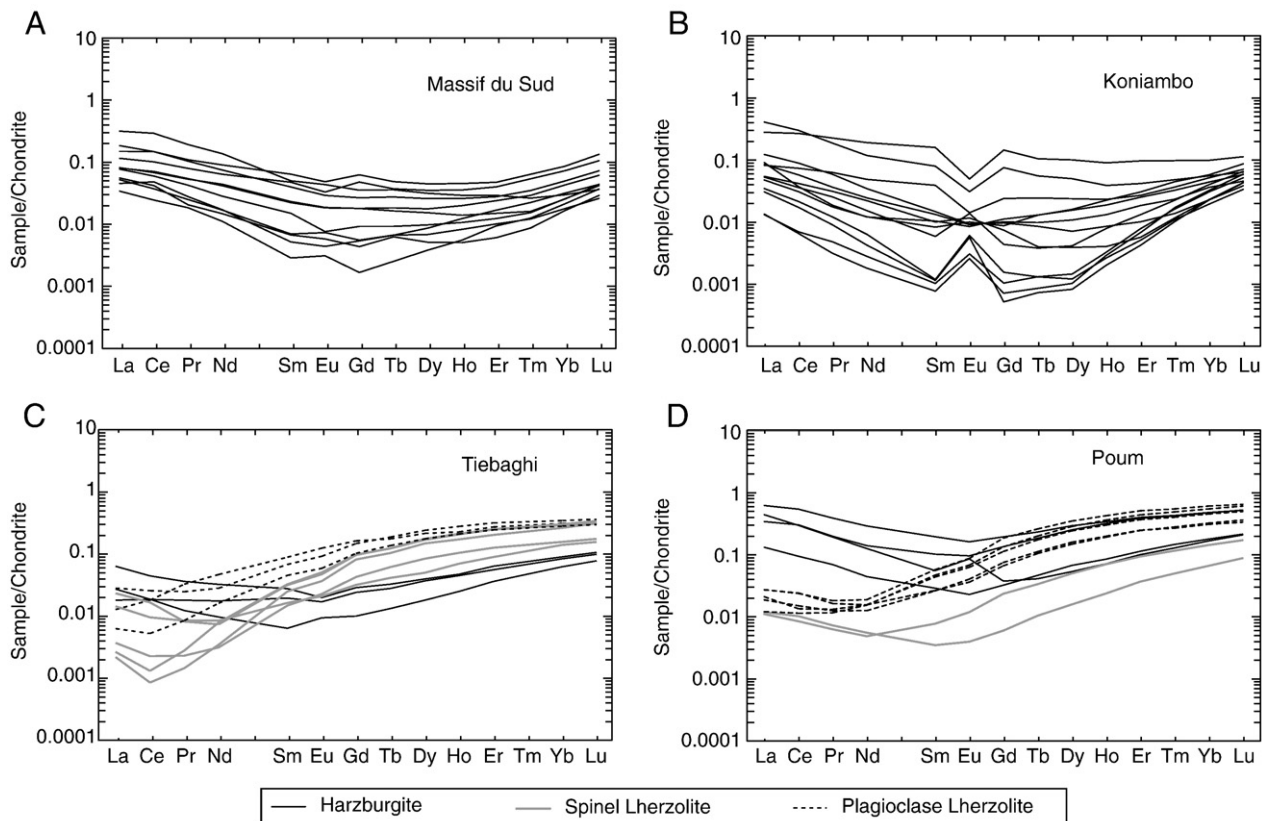


Fig. 6. Chondrite C1-normalized REE diagram for whole rock compositions of New Caledonia peridotites. (A) peridotites from the Massif du sud, (B) peridotites from the Koniambo massif, (C) Peridotites from the Tiebaghi massif, and (D) peridotites from the Poum massif. Chondritic values are from [Anders and Grevesse \(1989\)](#).

The origin of the LREE enrichment is unclear. Although some studies suggest that LREE are enriched during the hydration of the peridotites ([Niu, 2004](#)), most studies have concluded that LREE enrichment in serpentinized abyssal peridotites is related to post-melting refertilization rather than hydrothermal alteration ([Navon and Stolper, 1987](#); [Bodinier et al., 1990](#); [Takazawa et al., 1992; 2003](#); [Niu, 2004](#); [Li and Lee, 2006](#)). [Deschamps et al. \(2010\)](#) showed that the REE remain immobile during serpentinization of abyssal and forearc peridotites. Finally, the crystallization of interstitial plagioclase in our lherzolites also indicates a secondary melt impregnation since several studies (e.g. [Muntener et al., 2004](#); [Piccardo et al., 2007](#)) show that plagioclase in ultramafic rocks derives from the crystallization of ascending melts.

4.2. Origin of the protoliths

[Eissen et al. \(1998\)](#), [Crawford et al. \(2003\)](#), [Whattam \(2008\)](#) and [Whattam et al. \(2008\)](#) suggested that the New Caledonia ophiolite is a supra-subduction forearc mantle nappe. Our results are in partial agreement with this hypothesis.

Refractory peridotites (harzburgites) from all the massifs display evidence of supra-subduction processes; these peridotites are highly depleted and have geochemical characteristics compatible with a forearc environment ([Figs. 5, 7](#)). An origin in highly refractory mantle is strongly supported by the high Cr in spinels ([Fig. 7](#)) which is generally thought to indicate hydrous melting in forearc settings ([Dick and Bullen, 1984](#); [Ahmed et al., 2005](#)). The hydrous melting hypothesis is bolstered by the positive Eu anomalies, which are also observed in peridotites from the Othris ophiolites and are explained by hydrous melting in the presence of Eu-enriched fluids ([Barth et al., 2008](#)).

The presence of lherzolite in the northern massifs is more difficult to explain, because the degree of partial melting required to generate a lherzolite residue is much lower than that in the mantle wedge. Numerous studies of lherzolite massifs around the world have cited the lherzolites from New Caledonia as an example of the refertilization that results when mantle melts infiltrate refractory harzburgite ([Takazawa et al., 1992; 2003](#); [Muntener et al., 2004](#); [Le Roux et al., 2007](#); [Piccardo et al., 2007](#); [Barth et al., 2008](#)). Partly on this basis it has been suggested that the majority of lherzolitic massifs actually represent re-fertilized rather than pristine mantle ([Le Roux et al., 2007](#)). [Nicolas and Dupuy \(1984\)](#) concluded that the lherzolites from New Caledonia represent refractory upper mantle impregnated by liquid resulting from partial melting of a depleted source. Our samples show only rare mineralogical evidence for re-enrichment in the form of lobate outlines of clinopyroxene grains and the occurrence of interstitial plagioclase. Nevertheless, the slight enrichment in LREE

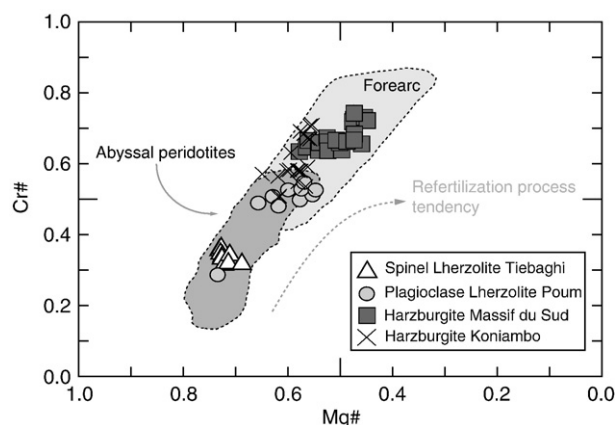


Fig. 7. Cr# vs. Mg# from chromian spinels. Cr# and Mg# correspond respectively to $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ and $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$. Forearc peridotites are from [Ishii et al. \(1992\)](#) and abyssal peridotites are from [Dick and Bullen \(1984\)](#). Grey arrow indicates expected behavior of spinels from refertilized rocks ([Le Roux et al., 2007](#)).

relative to MREE that we observed in bulk rocks is inconsistent with a simple melt extraction process and suggests additional processes such as post-melting reaction between residual peridotite and LREE-enriched melt (Navon and Stolper, 1987; Bodinier et al., 1990; Takazawa et al., 1992; 2003; Niu, 2004; Li and Lee, 2006).

4.3. Evaluation of partial melting degrees

4.3.1. Results from major elements

Major elements can be used to estimate the variations in the degree of partial melting (Niu, 1997; Takazawa et al., 2000, 2003; Barth et al., 2008), because whole rock compositions are not affected by melt percolation if the melt/peridotite ratio is low (Takazawa et al., 1992). Compositional trends were calculated using the empirical model of Niu (1997), with pressure range of 2.5–0.4 GPa. The trends for polybaric near-fractional melting gave the best fit to the sample trends, particularly at the highest degrees of partial melting (Fig. 5). An isobaric batch-melting model was also applied and gave similar results (not shown here).

Except for CaO, all calculated trends fit reasonably well with element abundances. The polybaric near-fractional melting model defines a large range in Al_2O_3 – MgO space (Fig. 5A), consistent with degrees of partial melting from about 5 to 20% for the northern massifs samples, with a main group centered on 15%. Harzburgites from all massifs have high MgO contents, with very low CaO and Al_2O_3 which imply high degrees of partial melting (20–27%) (Fig. 5A,C). Moreover, the position of the harzburgites to the right of the melting trend can be explained by melting in hydrous conditions, since hydrous melting produces residua with higher MgO contents at a given partial melting degree (Barth et al., 2008). This interpretation is also consistent with Cr content of spinel, since Cr# is higher than 0.55, which suggests high degrees of melting, probably under hydrous conditions, for all studied harzburgites.

Results obtained with the isobaric batch-melting model are essentially the same for the lherzolites, but suggest slightly higher degrees of partial melting for the most depleted samples. Furthermore, the FeO and SiO_2 contents of the residue are poorly constrained at a given MgO , using constant pressure. Sample trends are better constrained if pressure is allowed to vary from 2.5 to 0.4 GPa. As mentioned in section 1 of the discussion and illustrated in the CaO– MgO diagram (Fig. 5C), some of the Tiebaghi massif data plot away from the calculated trends. We attribute this Ca loss to hydrothermal alteration, a process which is confirmed by the width of the abyssal peridotite field that emphasizes the great variability of CaO in these rocks. Likewise, in the SiO_2 – MgO diagram (Fig. 5D), all samples have slightly higher SiO_2 concentrations than those expected from polybaric near-fractional melting. Although late silica enrichment is observed in the basal serpentinite layer of the New Caledonia ophiolite, it is uncommon in the upper layers. Furthermore, such SiO_2 enrichment is also observed in environments where no silica-rich fluid has circulated (Takazawa et al., 2000, 2003; Niu, 2004; Barth et al., 2008). Niu (2004) suggested that the high SiO_2 values are an artifact resulting from the slight MgO depletion commonly observed during serpentinitization and amplification of the SiO_2 content by normalization of the data to 100 wt.% on an anhydrous basis.

4.3.2. Constraints from heavy rare earth elements

Melting trends computed with an incremental non-modal batch-melting model (dry melting) and fractional melting (Shaw, 1970) give very similar results, as shown in Fig. 9. The influence of fluid addition on the residue composition was calculated using the hydrous melting model of Bizimis et al. (2000). Parameters used in both models are shown in Table 4. The calculated partial melting degrees based on the REE are 13 to 20% for the peridotites from the Tiebaghi massif, 15% to 22% for the Poum massif (25% for one sample), and 20 to >25% for both Massif du Sud and Koniombo massif. These results are in good

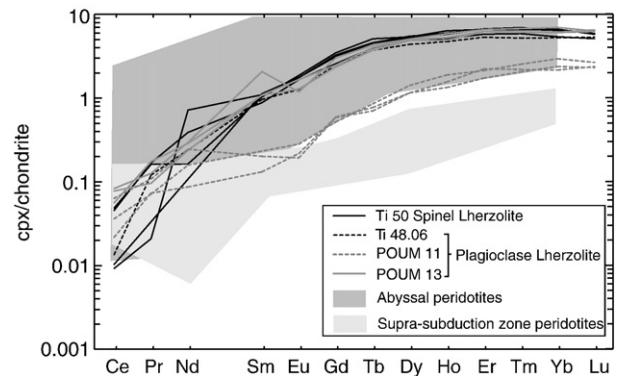


Fig. 8. Chondrite C1-normalized REE patterns for the clinopyroxene from the northern massifs of New Caledonia. Clinopyroxene fields are from Johnson et al. (1990) and Johnson and Dick (1992) for abyssal peridotites, and from Parkinson et al. (1992) for supra-subduction peridotites. Normalized as in Fig. 6.

agreement with the results from major elements. Moreover, the hydrous melting trend better fit the bulk of the most depleted samples. This is consistent with previous observations from major elements (i.e. CaO vs MgO diagram) and spinel data, suggesting that the highly depleted samples were produced by a hydrous melting process, probably in a supra-subduction environment.

4.4. LREE re-enrichment and link with the Poya terrane

4.4.1. Lherzolite refertilization

To model the refertilization we used an incremental, non-modal batch-melting model (Shaw, 1970). The starting material consists of a spinel lherzolite with 58% olivine, 19% orthopyroxene, 18% clinopyroxene and 5% spinel. The REE contents were those of McDonough and Sun's (1995) pyrolite. Other parameters are in Table 4 and the results are presented in Fig. 10. The calculated melt has a flat MORB-type REE pattern similar to those of the undepleted MORB of the Poya terrane. The resulting residue reproduces the HREE and MREE trend of the lherzolites, but is strongly depleted in LREE whereas our lherzolites show slight enrichment in La and Ce (Fig. 10A). The measured patterns can be modeled by the mantle–melt interaction process proposed by Kelemen et al. (1990); i.e. migration of 0.01 to 0.1% of

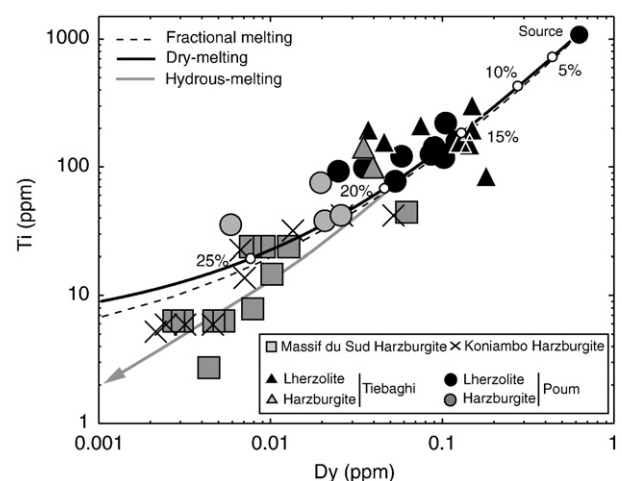


Fig. 9. Ti vs. Dy concentrations (in ppm). Dry melting trend shows residual compositions during dry melting (incremental non-modal batch melting at 0.1% increments) of a MORB source (from McDonough and Sun, 1995). Fractional melting model from Shaw (1970) is shown for comparison. Hydrous melting trend shows residual peridotite composition during hydrous melting using the model of Bizimis et al. (2000). The source is a residue of 18% dry melting of the MORB source. Numbers along the line indicate percent melting.

Table 4
References and parameters used for the dry and hydrous melting models.

	Dry melting	Hydrous melting
References		
Equations	Incremental non modal batch melting (Shaw, 1970)	Dynamic melting (Langmuir et al., 1977; Shaw, 2000)
Model parameters		
Source	Spinel lherzolite	
REE composition	McDonough and Sun, 1995 (enriched mantle source) Niu and Hékinian, 1997 (depleted mantle source)	Calculated from the Dry melting model
Partition coefficients	Niu and Hékinian, 1997	
Initial mineralogy		
Olivine	58%	68%
Orthopyroxene	19%	20%
Clinopyroxene	18%	7%
Spinel	5%	5%

LREE-enriched melts through a peridotite that had experienced prior MORB extraction (Fig. 10A).

The melting of a more depleted mantle source forms melts similar to the back arc basin basalts (BABB) of the Poya terrane (Fig. 10B) and the calculated REE contents of the residue are similar to those of the peridotites.

The small amount of melt needed to reproduce the LREE enrichment of the lherzolites has no influence on abundance of major elements and

incompatible elements such as Ti and the HREE (Niu, 2004; Barth et al., 2008). Such small amount of melt can also account for the scarcity of mineralogical and textural evidence for refertilization. For comparison, the lherzolites from the northern Fizz block in Oman, in which textural evidence for refertilization is obvious, require the addition of 4 to 8% of MORB-type melts to account for their REE composition (Takazawa et al., 2003).

This is also confirmed by clinopyroxene chemistry. Indeed, clinopyroxene composition is important to discriminate between rock forming processes, and there are meaningful differences in composition between clinopyroxene from abyssal peridotites and those from supra-subduction peridotites. REE contents in clinopyroxene are highly sensitive to refertilization processes (Muntener et al., 2004; Le Roux et al., 2007; Piccardo et al., 2007). Thus, clinopyroxene can be used as a petrogenetic indicator to characterize the geotectonic setting of ophiolite complexes (Bizimis et al., 2000). In the New Caledonia lherzolites, the clinopyroxene chemistry does not show the LREE inflections observed in the whole rocks (Fig. 8). Niu (2004) made the same observation for abyssal peridotites and proposed two alternative explanations (a) that the ascending melt was too cold to react with the clinopyroxene and instead was trapped as LREE-enriched films along grain boundaries; (b) that only the clinopyroxene rims are affected by melt circulation. Our analyses were made on the cores of the clinopyroxene grains which are unaffected by the refertilization.

The modeling also suggests that the plagioclase lherzolites are more influenced by melt circulation than the spinel lherzolites (~0.1% of melt cf. 0.01%). This is in agreement with previous studies (e.g. Muntener et al., 2004; Piccardo et al., 2007) that showed that

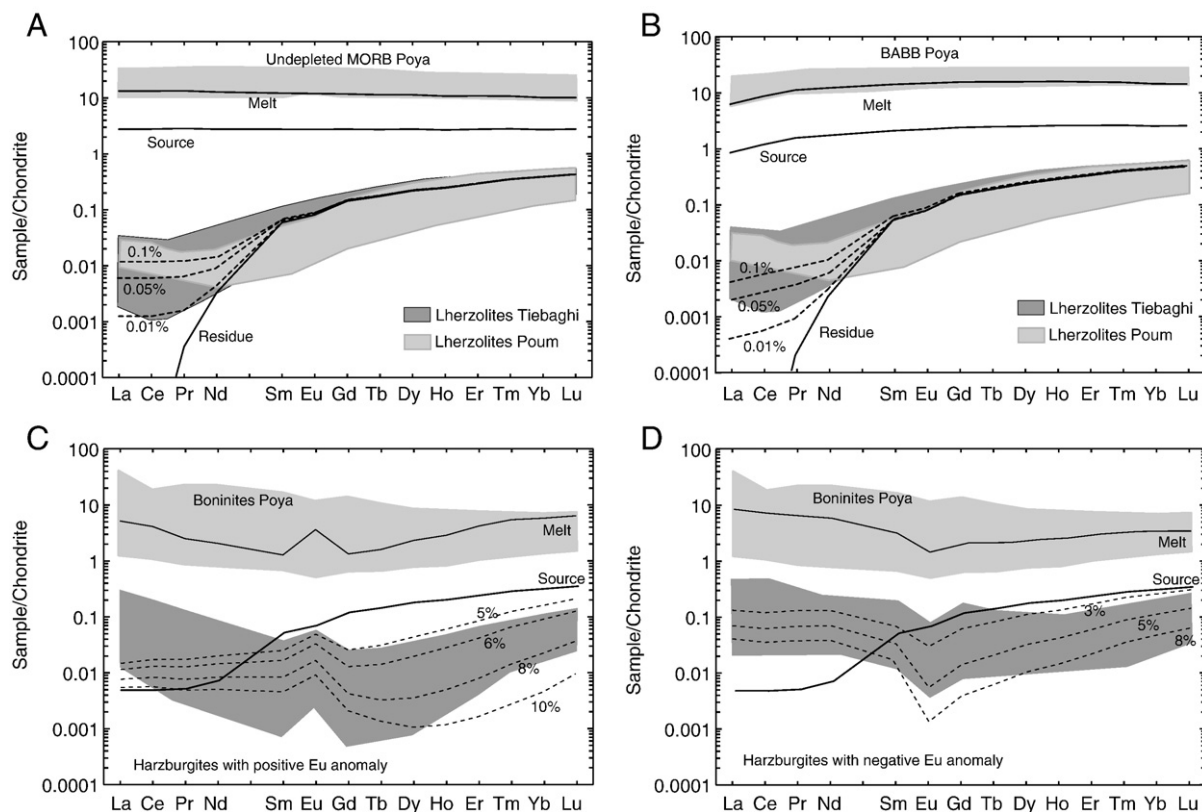


Fig. 10. Results of chondrite C1-normalized REE modeling using dry melting followed by melt–rock interaction (a, b) and hydrous melting (c, d). All parameters used in these models are in Table 4. A: melt extracted from an enriched mantle source reacts with a residue of 18% melting. Ascending liquids from the deeper and more fertile part of the mantle react with a depleted peridotite in shallower parts of the mantle. The enriched mantle source corresponds to the pyrolite calculated by McDonough and Sun (1995). The undepleted MORB Poya field is from Cluzel et al. (2001). Percents indicate melt proportions used to refertilize the residue. B: Dry melting as in A, using a depleted mantle source. Depleted mantle source is from Niu and Hékinian (1997), and BABB Poya field is from Cluzel et al. (2001). C: Hydrous melting of a MORB depleted source that has experienced LREE enriched melt circulation (melt/peridotite ratio of 0.05%, first melting stage is estimated to 18%). Dashed lines show hydrous melting using the maximum concentrations in the fluid component calculated by Bizimis et al. (2000). Calculated melt is obtained with 5% of partial melting. New Caledonia boninite field is from Cameron (1989) and Audet (2008). Numbers along the line indicate percent melting of the second partial melting stage. D: Hydrous melting as C, using calculated hydrous fluid from Stolper and Newman (1994). Normalized as in Fig. 6.

plagioclase lherzolites are hybrid rocks resulting from variable plagioclase addition by percolating melts to pre-existing spinel lherzolites. These conclusions are supported by our spinel compositions (Fig. 7), which are high in Cr compared to the spinel lherzolites. Refertilization has been shown to significantly increase the Cr# in spinel at a given Mg# (Le Roux et al., 2007). Moreover, given that Tartarotti et al. (2002) have demonstrated that high Ti in spinel is related to melt impregnation, the high TiO₂ content also provides evidence of melt circulation.

We therefore propose that the lherzolites of the northern massifs may represent the residue left after the extraction of undepleted MORB melt which was refertilized by the infiltration of a very small amount of LREE-enriched melt (Navon and Stolper, 1987; Bodinier et al., 1990; Takazawa et al., 1992; 2003; Li and Lee, 2006).

4.4.2. U-shaped pattern in harzburgites

The conclusions reached on LREE enrichment of lherzolites can be extended to harzburgites. Indeed, many residues have ratios of light to heavy REE that are too high to be explained in term of residue of equilibrium partial melting (Prinzhofer and Allegre, 1985; Nicolas, 1989). U-shaped REE patterns are not only observed in the New Caledonia ophiolite, but also in parts of the Othris ophiolite (Barth et al., 2008), the Yarlung Zangbo ophiolite (Dubois-Cote et al., 2005), and the Trinity ophiolite (Gruau et al., 1998). At least three distinct mechanisms have been proposed to account for U-shaped patterns; (i) sequential disequilibrium melting (Prinzhofer and Allegre, 1985), (ii) mantle metasomatism (e.g. Bodinier et al., 1990) and (iii) contamination by crustal sources (e.g. Gruau et al., 1998 and references herein).

Prinzhofer and Allegre (1985) explain the U-shaped pattern on the New Caledonia peridotites by melting that began in the garnet field and finished in the plagioclase field. Although this model is mathematically consistent, it is physically improbable, as partial melting of peridotites typically never occurs in the plagioclase field (Niu, 2004). Gruau et al. (1998) proposed contamination by crustal materials on the basis of Sr and Nd isotope data. The New Caledonia peridotites are too depleted to measure Sr and Nd isotopic compositions and we cannot use this approach. Nevertheless, a metasomatic event represents a good alternative to explain the LREE enrichment observed in harzburgites and dunites, as fluid migration is very common in subduction zones (Stolper and Newman, 1994; Bizimis et al., 2000; Dubois-Cote et al., 2005). It is possible that the fluid was derived in part from continental sediment, in accord with Gruau et al.'s (1998) model.

REE behavior in such environment is difficult to reproduce with a classical batch-melting model, because of the numerous components that could contribute to the REE budget (e.g. fluid from various types of sediment or from fresh or serpentinized basalt and peridotite). In peridotites from both Massif du Sud and Koniambo massif, MREE are 10 times more depleted than HREE in lherzolites. Accounting for such depletion with a simple batch-melting model requires a degree of melting of at least 30%, which is unrealistic in a forearc environment. Furthermore, neither batch melting nor fractional melting can account for U-shaped patterns (Prinzhofer and Allegre, 1985). Such depletion requires at least two stages of partial melting. Bizimis et al. (2000) modeled hydrous melting using a dynamic melting model to account for the REE budget of clinopyroxenes in peridotites from the supra-subduction ophiolitic complex on the Hellenic Peninsula. The model was also used to explain the U-shaped pattern of peridotites from the Vourinos ophiolite and from the Metalleio, Eretria, and eastern Katáchloron sub-massifs (Othris ophiolite) (Barth et al., 2008). Although it reproduces the MREE and HREE contents, the hydrous melting model gives lower LREE contents than observed, which implies that the depleted source and/or hydrous fluids are more enriched in LREE than those used in their model.

From our modeling we conclude that the chemical features of forearc peridotites are best explained with low to medium degrees of

hydrous melting of a refertilized source that has previously experienced about 20% of dry melting (Fig. 10C, D). The compositions of peridotites with negative Eu anomalies are reproduced in a model involving the partial melting in the presence of highly LREE enriched fluid following Stolper and Newman (1994). The peridotites with positive Eu anomalies, in contrast, are explained by the infiltration of Eu-enriched hydrous fluid as proposed by Bizimis et al. (2000). The relatively poor fit of the model with the data in Fig. 10C is attributed to a difference in composition between modeled fluid from Bizimis et al. (2000) and the fluid that circulated through the forearc mantle. The real fluid was probably closer in composition to the fluid modeled by Stolper and Newman (1994) (Fig. 10D).

Melts that result from this type of melting display U-shaped REE patterns similar to those of boninites. This observation is consistent with previous studies that demonstrated that boninites are generated by hydrous melting of refractory peridotite (e.g. Crawford et al., 1981; Bizimis et al., 2000; Arndt, 2003). A link between boninites and harzburgites in New Caledonia is strongly supported by the study from Marchesi et al. (2009) which shown that ultra-depleted, boninite-type, melts were at the origin of the gabbroic cumulates of the Massif du Sud.

In our model, we conclude that most of New Caledonia ophiolite (e.g. the Massif du Sud and the Koniambo Massif) resulted from a second stage of partial melting of a source that had already experienced MORB depletion. This source is comparable to that of the lherzolites that form the northernmost massifs (Tiebaghi and Poum massifs).

5. Implications of the geochemical model for the geodynamical constraints

Previous studies show that two periods can be distinguished within the tectonic evolution of the Southwest Pacific (Cluzel et al., 1994, 2001; Aitchison et al., 1995; Auzende et al., 1995; Ali and Aitchison, 2000; Auzende et al., 2000). The period from the Campanian to Paleocene is marked by the opening of marginal basins followed by a convergence during the Eocene. Our results suggest that the mantle section of the New Caledonia ophiolite has recorded two distinct melting stages, i.e., dry melting consistent with an oceanic ridge environment, and hydrous melting is related to a supra-subduction environment. This implies some modifications of the previous model proposed by Cluzel et al. (2001), and Whattam et al. (2008). We therefore suggest the following scenario for the evolution of the Norfolk Ridge-Loyalty arc system.

Campanian to Paleocene: The opening of the South Loyalty Basin started at ca. 83 Ma (Fig. 11A), with the production of both the undepleted MORB that dominate the Poya terrane (Aitchison et al., 1995; Eissen et al., 1998; Cluzel et al., 2001) and the associated lherzolite residue.

Eocene: The BABB of the Poya Terrane are younger (Mid-Eocene) than most of the undepleted MORB (Campanian to Late Paleocene) and in contrast with the latter, display the isotopic signature of depleted mantle (Cluzel et al., 2001). Nevertheless, both erupted in the same basin (Eissen et al., 1998). Although the occurrence of BABB is considered as a minor feature, the coexistence of BABB and MORB illustrates the heterogeneity of their mantle source, the origin of which remains problematical. Eissen et al. (1994) made similar observations in the North Fiji Basin and postulated interference between an enriched plume-like and a normal shallow source. The slight depletion in Nb–Ta of the back-arc basin tholeiites may result from formation from a mantle source previously affected by supra-subduction processes.

The period of convergence, which started at the Paleocene–Eocene boundary (ca. 55 Ma), is marked by the emplacement of slab melts within the ophiolite (Cluzel et al., 2006) (Fig. 11C). The driving mechanisms responsible for the initiation of the NE-dipping subduction

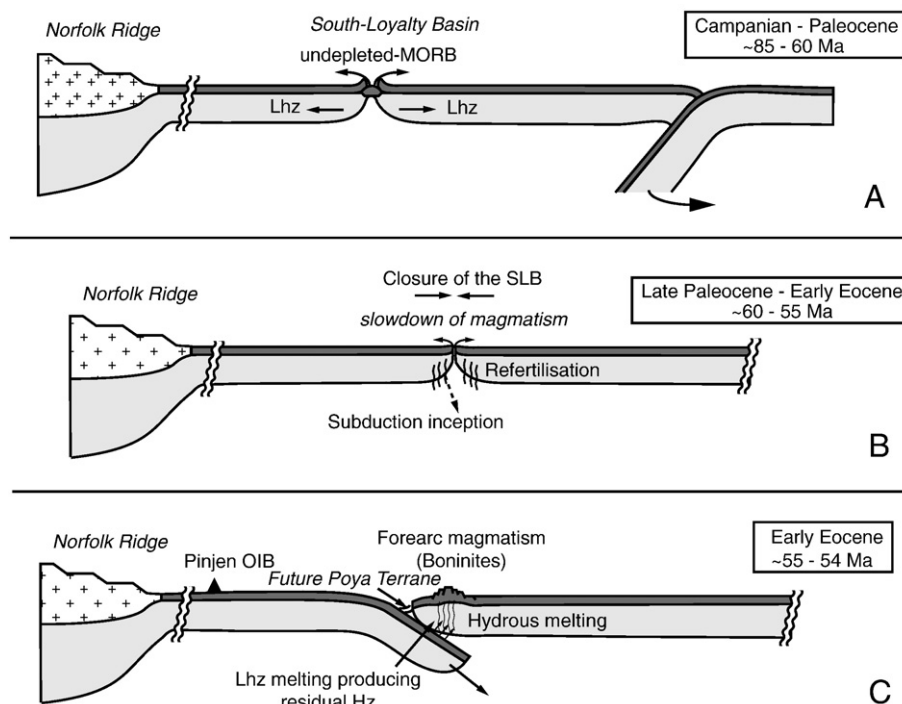


Fig. 11. Profile sketch of the Campanian (A) to Mid-Eocene (C) evolution of the South Loyalty Basin (see text for more details). A: Campanian to Paleocene. Opening of the South Loyalty Basin, with the formation of undepleted MORB with equilibrium residue (Lhz: Iherzolite), associated with the slab withdrawal east to the Gondwana margin. B: Late Paleocene to Early Eocene. The closure of the South Loyalty Basin leads to the refertilization process affecting the depleted Iherzolites. The NE-dipping subduction starts at (or near) the spreading ridge center. C: Early Eocene to Mid-Eocene. The ~55 age corresponds to the inception of the subduction, with associated forearc magmatism. The dehydration of the slab is responsible for the second stage of partial melting of the forearc peridotites (residual harzburgites, i.e. the future New Caledonia ophiolite), probably forming boninitic melts. The future Poya terrane corresponds to the accretionary prism linked to the NE-dipping subduction.

in the South Loyalty Basin remain unclear, because the opening of both Tasman Sea and New Caledonia Basin was completed at this time (Aitchison et al., 1995; Cluzel et al., 2001). Eissen et al. (1998) proposed that opening of the North Loyalty basin combined with northward motion of the Australian plate generated the regional compression responsible to the inception of the NE-dipping subduction. Crawford et al. (2003), in contrast, proposed that reactivation of a recently extinct spreading ridge accounted for the inception of subduction. Based on this hypothesis, Whattam et al. (2008) suggested that the BABB represent proto-forearc crust that formed after the inception of the NE-dipping subduction at the spreading ridge axis. In fact, there is abundant evidence for the initiation of this subduction at or next the axis of the South Loyalty ridge. The occurrence of both abyssal- and supra-subduction peridotites within the same ophiolite is usually explained by intra-oceanic thrusting and forced subduction at a mid-ocean ridge (e.g. Insergueix-Filippi et al., 2000; Barth et al., 2008; Dilek et al., 2008). The coexistence of contemporaneous ridge volcanism and arc-related magmatism in New Caledonia also argue for this hypothesis. Moreover, the position of the Poya terrane as the accretionary prism of the NE-dipping subduction probably results from the difficulty of subducting young and thus hot lithosphere.

It is possible that the refertilization process that affected the Iherzolites could have occurred during the conversion of the spreading center to the east-dipping subduction zone (Fig. 11B). Previous studies have shown that refertilized peridotites exhumed in spreading ridges formed during magma-poor periods when liquids stagnate and react with the surrounding mantle (Muntener et al., 2004). Models of subduction inception at spreading centres suggest that MORB magmatic activity does not stop abruptly but progressively decreases (Insergueix-Filippi et al., 2000).

The complete cessation of MORB magmatism is followed by the production of forearc melts (Fig. 11C). Residual high temperatures associated with ridge activity, together with expulsion of hydrous fluid from the slab, lead to the genesis of boninitic melts (Crawford et al.,

1981; Cameron et al., 1983; Cameron, 1989; Insergueix-Filippi et al., 2000; Arndt, 2003; Ishizuka et al., 2006). Insergueix-Filippi et al. (2000) established that boninitic magmatism starts ca. 3–4 m.y. after the initiation of subduction, and climaxes a few million years later, suggesting that boninites could have erupted in the Paleocene or early Eocene (Fig. 11C). However, boninites can also form during forearc spreading such as that documented in the Hunter Ridge and northern Tonga (Falloon et al., 2008) so that the New Caledonian boninites could potentially have formed at any time between inception of the subduction zone and the obduction of the ophiolite. The small quantity of boninites observed in New Caledonia contrasts with large lava flows expected for this kind of magmatic activity (Arndt, 2003). Likewise, the structural position of the boninites, which are sandwiched between the undepleted MORB and the peridotites, is problematic if we believe that they represent the magmatic crust of the New Caledonia ophiolite. To account for this problem, Crawford et al. (2003) suggested that this crustal section was sliced off as an earlier allochthonous unit that subsequently was over-ridden by the uppermost mantle section (i.e. the ophiolitic nappe). They propose that boninites may have been common throughout the forearc prior to erosion during obduction.

6. Conclusions

Based on our study on four massifs (the Massif du Sud, the Koniombo, the Tiebaghi and the Poum massifs), we infer that the Iherzolites from the northern part of the New Caledonia ophiolite may be comparable to abyssal peridotites. These Iherzolites likely represent the equilibrium residue of the undepleted MORB terrane formed from Late Cretaceous to Paleocene during the opening of the South Loyalty Basin (Poya terrane). The slowdown of the magmatism activity due to the transition from accretion to convergence in the South Loyalty Basin could be responsible for the refertilization of Iherzolites by LREE enriched melts.

The lherzolites underwent a second stage of partial melting during Early Eocene in a forearc environment. This second melting stage is responsible for the genesis of boninitic melts and highly depleted peridotites (i.e. harzburgites) that form the bulk of the ophiolite.

The occurrence of both styles of melting regime – ridge-associated melting and forearc hydrous melting – within the same ophiolite can only be explained by a forced inception of subduction at or near an active spreading center.

Acknowledgements

The analytical work has been supported by the Province Sud de la Nouvelle-Calédonie through funds awarded to Christian Picard during his stay in New Caledonia. We thank Nick Arndt for its very helpful suggestions and comments on this manuscript. We thank Sarah Bureau and Christèle Poggi for their help during the laboratory and analytical work at the Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, University Joseph Fourier. We thank Francis Coeur for the preparation of rock powders, François Sénébier for mineral separations and Laurence Coogan, Sarah Dare and Andrew Kerr for their very helpful reviews.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi: [10.1016/j.lithos.2009.12.011](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.12.011).

References

- Ahmed, A.H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M., Rahimi, A., 2005. Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Research* 138 (3–4), 225–234.
- Aitchison, J., Clarke, G.L., Meffre, S., Cluzel, D., 1995. Eocene arc-continent collision in New Caledonia and implications for regional Southwest Pacific tectonic evolution. *Geology* 23 (2), 161–164.
- Ali, J.R., Aitchison, J.C., 2000. Significance of palaeomagnetic data from the oceanic Poya Terrane, New Caledonia, for SW Pacific tectonic models. *Earth and Planetary Science Letters* 177 (3–4), 153–161.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1), 197–214.
- Arndt, N., 2003. Komatiites, kimberlites, and boninites. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 108 (B6), 1–11.
- Audet, M.-A., 2008. Caractérisation pétrostructurale et géochimique du massif du Koniombo Nouvelle-Calédonie, PhD, Université du Québec à Montréal, Université de la Nouvelle-Calédonie, Montréal, Nouméa, 281pp.
- Auzende, J.-M., Pelletier, B., Eissen, J.-P., 1995. The North Fiji basin: geology, structure and geodynamic evolution. In: Taylor, B. (Ed.), *Back-arc basins: Tectonics and Magmatism*. Plenum, NY, pp. 139–175.
- Auzende, J.-M., Van de Beuque, S., Régner, M., Lafoy, Y., Symonds, P.A., 2000. Origin of the New Caledonia ophiolites based on a French–Australian seismic transect. *Marine Geology* 162, 225–236.
- Avias, J., 1967. Overthrust structure of the main ultrabasic new caledonian massifs. *Tectonophysics* 4 (4–6), 531–541.
- Barrat, J.A., et al., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 20 (1), 133–139.
- Barth, M.G., Mason, P.R.D., Davies, G.R., Drury, M.R., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: a snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge. *Lithos* 100 (1–4), 234–244.
- Bizimis, M., Salters, V.J.M., Bonatti, E., 2000. Trace and REE content of clinopyroxenes from supra-subduction zone peridotites. Implications for melting and enrichment processes in island arcs. *Chemical Geology* 165 (1–2), 67–85.
- Bodinier, J.L., Vasseur, G., Vernières, J., Dupuy, C., Fabié, J., 1990. Mechanisms of mantle metasomatism: geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. *Journal of Petrology* 31 (3), 597–628.
- Boudier, F., Nicolas, A., 1985. Harzburgite and lherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments. *Earth and Planetary Science Letters* 76 (1–2), 84–92.
- Cameron, W.E., 1989. Contrasting tholeiite–boninite associations from New Caledonia. In: Crawford, A.J. (Ed.), *Boninites*. Unwin Hyman, pp. 314–338.
- Cameron, W.E., McCulloch, M.T., Walker, D.A., 1983. Boninite petrogenesis: chemical and Nd–Sr isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 65 (1), 75–89.
- Cluzel, D., Aitchison, J., Clarke, G., Meffre, S., Picard, C., 1994. Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 319, 683–688.
- Cluzel, D., Picard, C., Aitchison, J., Laporte, C., Meffre, S., Parat, F., 1997. La nappe de Poya (ex-formation des Basaltes) de Nouvelle-Calédonie (Pacifique Sud-Ouest): un plateau océanique Campanien–Paléocène supérieur obducté à l'Eocène supérieur. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIA – Earth and Planetary Science* 324 (6), 443–451.
- Cluzel, D., Aitchison, J.C., Picard, C., 2001. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic forearc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics* 340 (1–2), 23–59.
- Cluzel, D., Meffre, S., Maurizot, P., Crawford, A.J., 2006. Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific: evidence from pre-obduction dikes in the ophiolite of New Caledonia. *Terra Nova* 18 (6), 395–402.
- Collot, J.-Y., Rigolot, P., Missègue, F., 1986. Geologic structure of the Northern New Caledonia ridge, as inferred from magnetic and gravity anomalies. *Tectonics* 7, 991–1013.
- Collot, J.-Y., Malahoff, A., Recy, J., Latham, G., Missègue, F., 1987. Overthrust emplacement of New Caledonia ophiolite: geophysical evidences. *Tectonics* 6, 215–232.
- Collot, J.-Y., Missègue, F., 1988. Extension de la formation des basaltes de la côte ouest et de la zone d'enracinement des péridotites dans le Grand Lagon Nord de la Nouvelle Calédonie: données géophysiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 303 (2), 1437–1442.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chemical Geology* 119 (1–4), 115–138.
- Crawford, A.J., Beccaluva, L., Serri, G., 1981. Tectono-magmatic evolution of the West Philippine–Mariana region and the origin of boninites. *Earth and Planetary Science Letters* 54 (2), 346–356.
- Crawford, A.J., Meffre, S., Symonds, P.A., 2003. 120 to 0 Ma tectonic evolution of the southwest Pacific and analogous geological evolution of the 600 to 220 Ma Tasman Fold Belt System. *Geological Society of Australia, Special Publication* 22, 377–397.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., 2010. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology* 269, 262–277.
- Dick, H., Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 54–76.
- Dilek, Y., Furnes, H., Shallo, M., 2008. Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust. *Lithos* 100 (1–4), 174–209.
- Dubois-Cote, V., Hebert, R., Dupuis, C., Wang, C., Li, Y., Dostal, J., 2005. Petrological and geochemical evidence for the origin of the Yarlung Zangbo ophiolites, southern Tibet. *Chemical Geology* 214 (3–4), 265–286.
- Eissen, J.-P., et al., 1998. Geochemistry and tectonic significance of basalts in the Poya Terrane, New Caledonia. *Tectonophysics* 284 (3–4), 203–219.
- Eissen, J.-P., Nohara, M., Cotten, J., Hirose, K., 1994. North Fiji Basin basalts and their magma sources. Incompatible element constraints. *Marine Geology* 116 (1–2), 153–178.
- Falloon, T.J., Danyushevsky, L.V., Crawford, A.J., Meffre, S., Woodhead, J.D., Bloomer, S.H., 2008. Boninites and adakites from the northern termination of the Tonga Trench: implications for adakite petrogenesis. *Journal of Petrology* 49 (4), 697–715.
- Fitzherbert, J.A., Clarke, G.L., Marmo, B., Powell, R., 2004. The origin and P–T evolution of peridotites and serpentinites of NE New Caledonia: prograde interaction between continental margin and the mantle wedge. *Journal of Metamorphic Geology* 22 (4), 327–344.
- Fitzherbert, J.A., Clarke, G.L., Powell, R., 2005. Preferential retrogression of high-P metasediments and the preservation of blueschist to eclogite facies metabasite during exhumation, Diahot terrane, NE New Caledonia. *Lithos* 83 (1–2), 67–96.
- Garbe-Schonberg, C., 1993. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 17 (1), 81–97.
- Govindaraju, K., 1995. 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter* 19, 1–32.
- Gruau, G., Bernard-Griffiths, J., Lécuyer, C., 1998. The origin of U-shaped rare earth patterns in ophiolite peridotites: assessing the role of secondary alteration and melt/rock reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (21–22), 3545–3560.
- Hattori, K.H., Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8 (9).
- Insergueix-Filippi, D., Dupeyrat, L., Dimo-Lahitte, A., Vergly, P., Bébien, J., 2000. Albanian ophiolites II – model of subduction infancy at a mid-ocean ridge. *Ophiolite* 25 (1), 47–53.
- Ishii, T., Robinson, P.T., Mackawa, H., Fiske, R., 1992. Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana forearc, IEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results* 125, 445–485.
- Ishizuka, O., et al., 2006. Early stages in the evolution of Izu–Bonin arc volcanism: new age, chemical, and isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 250 (1–2), 385–401.
- Iyer, K., Austrheim, H., John, T., Jamtveit, B., 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chemical Geology* 249 (1–2), 66–90.
- Jochum, K.P., Nohl, U., 2008. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. *Chemical Geology* 253 (1–2), 50–53.
- Johnson, K.T.M., Dick, H.J.B., 1992. Open system melting and temporal and spatial variation of peridotite and basalt at the Atlantis II fracture zone. *Journal of Geophysical Research* 97 (B6), 9219–9241.
- Johnson, K.T.M., Dick, H.J.B., Shimizu, N., 1990. Melting in the oceanic upper mantle: an ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research* 95, 2661–2678.

- Kelemen, P.B., Johnson, K.T.M., Kinzler, R.J., Irving, A.J., 1990. High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle–magma interaction. *Nature* 345 (6275), 521–524.
- Langmuir, C., Bender, A.F., Bence, A.E., Hanson, G.N., Taylor, S., 1977. Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 36, 133–156.
- Le Roux, V., Bodinier, J., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J., Vauchez, A., Riches, A., 2007. The Lherz spinel lherzolite: refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 259 (3–4), 599–612.
- Li, Z.-X.A., Lee, C.-T.A., 2006. Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River ophiolite, California: implications for the recycling rate of water by subduction. *Chemical Geology* 235 (1–2), 161–185.
- Marchesi, C., Garrido, C., Godard, M., Belley, F., 2009. Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chemical Geology* 266 (3–4), 180–195.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120 (3–4), 223–253.
- Moutte, J., 1979. Le massif de Tiébaghi, Nouvelle Calédonie, et ses gîtes de chromite. *L'Ecole Nationale des Mines, Paris*. 172pp.
- Muntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M., Schaltegger, U., 2004. Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust–mantle relationships. *Earth and Planetary Science Letters* 221 (1–4), 293–308.
- Navon, O., Stolper, E., 1987. Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as chromatographic column. *Journal of Geology* 95, 285–308.
- Nicolas, A., 1989. Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere. Kluwer, Dordrecht. 368pp.
- Nicolas, A., Boudier, F., 2003. Where ophiolites come from and what they tell us. Ophiolite concept and the evolution of geological thought, Geological Society of America Special Paper 373, 137–152.
- Nicolas, A., Dupuy, C., 1984. Origin of ophiolitic and oceanic lherzolites. *Tectonophysics* 110 (3–4), 177–187.
- Niu, Y., 1997. Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges: evidence from abyssal peridotites. *Journal of Petrology* 38 (8), 1047–1074.
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath mid-ocean ridges. *Journal of Petrology* 45 (12), 2423–2458.
- Niu, Y., Hékinian, R., 1997. Basaltic liquids and harzburgitic residues in the Garrett Transform: a case study at fast-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 146 (1–2), 243–258.
- Niu, Y., Langmuir, C.H., Kinzler, R.J., 1997. The origin of abyssal peridotites: a new perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 152 (1–4), 251–265.
- Paris, J.P., 1981. Géologie de la Nouvelle-Calédonie : Un essai de synthèse. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans. 267pp.
- Parkinson, I.J., Pearce, J.A., Thirlwall, M.F., Johnson, K.T.M., Ingram, G., 1992. Trace element geochemistry of peridotites from the Izu–Bonin–Mariana forearc, LEG 125. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results* 125, 487–506.
- Piccardo, G.B., Zanetti, A., Muntener, O., 2007. Melt/peridotite interaction in the Southern Lanzo peridotite: field, textural and geochemical evidence. *Lithos* 94 (1–4), 181–209.
- Prinzhofer, A., 1981. Structure et pétrologie d'un cortège ophiolitique : Le Massif du Sud (Nouvelle-Calédonie). La transition manteau-croûte en milieu océanique, Ecole Normale Supérieure des Mines, Paris, 185pp.
- Prinzhofer, A., Allegre, C.J., 1985. Residual peridotites and the mechanisms of partial melting. *Earth and Planetary Science Letters* 74 (2–3), 251–265.
- Rawling, T.J., Lister, G.S., 2002. Large-scale structure of the eclogite-blueschist belt of New Caledonia. *Journal of Structural Geology* 24 (8), 1239–1258.
- Sameshima, T., Paris, J.P., Black, P.M., Heming, R.F., 1983. Clinostatite-bearing lava from Nepoui, New Caledonia. *American Mineralogist* 68 (11–12), 1076–1082.
- Sécher, D., 1981. Les lherzolites ophiolitiques de la Nouvelle-Calédonie et leurs gisements de chromites. Université de Nantes, Nantes. 300pp.
- Shaw, D.M., 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237–243.
- Shaw, D.M., 1970. Continuous (dynamic) melting theory revisited. *Can. Mineral* 38 (5), 1041.
- Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R., Mavrogenes, J., 2004. Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic crust: insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia. *Chemical Geology* 206 (1–2), 21–42.
- Spandler, C., Rubatto, D., Hermann, R., 2005. Late Cretaceous–Tertiary tectonics of the southwest Pacific: insights from U–Pb sensitive, high-resolution ion microprobe (SHRIMP) dating of eclogite facies rocks from New Caledonia. *Tectonics* 24 (3), 16.
- Stolper, E., Newman, S., 1994. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 121 (3–4), 293–325.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N., Obata, M., Bodinier, J.L., 1992. Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. *Nature* 359, 55–58.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N., Obata, M., 2000. Whole rock compositional variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): are they consistent with a partial melting process? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (4), 695–716.
- Takazawa, E., Okayasu, T., Satoh, K., 2003. Geochemistry and origin of the basal lherzolites from the northern Oman ophiolite (northern Fihz block). *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4 (2).
- Tartarotti, P., Susini, S., Nimis, P., Ottolini, L., 2002. Melt migration in the upper mantle along the Romanche Fracture Zone (Equatorial Atlantic). *Lithos* 63 (3–4), 125–149.
- Whattam, S.A., 2008. Arc–continent collisional orogenesis in the SW Pacific and the nature, source and correlation of emplaced ophiolitic nappe components. *Lithos* 113, 88–114.
- Whattam, S.A., Malpas, J., Ali, J.R., Smith, I.E.M., 2008. New SW Pacific tectonic model: cyclical intraoceanic magmatic arc construction and near-coeval emplacement along the Australia–Pacific margin in the Cenozoic. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 9 (3).
- You, C.F., Castillo, P.R., Gieskes, J.M., Chan, L.H., Spivack, A.J., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 140 (1–4), 41–52.

Résumé.

L'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie (Sud-Ouest Pacifique) correspond à l'une des plus grandes du monde (500 km de long, 50 km de large et 2 km d'épaisseur). Celle-ci se compose d'un massif principal au Sud de l'île et de petites klippes localisées le long de la côte Ouest. Les péridotites sont majoritairement de nature harzburgitique, à l'exception de massifs les plus au Nord, également constitués de lherzolites. Mise en place durant l'Éocène, cette ophiolite chevauche l'unité magmatique de Poya, principalement composée de basaltes océaniques de type MORB, associés à quelques basaltes de bassin arrière-arc et d'île océanique. Cette unité s'est également mise en place durant l'Éocène, avant l'obduction de la nappe ultrabasique.

Basée sur une approche à la fois pétrologique, géochimique et minéralogique et sur le développement de nouvelles techniques d'analyses, notre étude montre que l'ophiolite de la Nouvelle-Calédonie a été affectée tout au long de son évolution par de multiples processus magmatiques, métamorphiques et d'altération.

Les analyses géochimiques effectuées sur les péridotites démontrent que les péridotites du complexe ophiolitique ont subi deux processus de fusion successifs: (1) un premier en contexte de ride lors de l'ouverture du bassin Sud Loyauté, durant la période Crétacé Supérieur-Paléocène. Cette fusion aboutit à la formation des basaltes océaniques de l'unité de Poya et de leur résidu associé, les lherzolites des massifs du Nord; (2) un second durant l'Éocène en contexte supra-subductif, entraînant la formation des boninites et des harzburgites composant la majeure partie de l'ophiolite. L'occurrence de ces deux types de fusion au sein de la même ophiolite s'explique par l'initiation forcée de la subduction à (ou à proximité de) l'axe de la ride.

Parallèlement à ces événements magmatiques, nos résultats montrent que les péridotites ont subi une serpentinisation caractéristique des différents environnements dans lesquels l'ophiolite a évolué. Quatre épisodes de serpentinisation ont ainsi pu être mis en évidence: (1) la formation de la lizardite par interaction des lherzolites avec l'eau de mer en contexte de ride durant l'ouverture de bassin Sud Loyauté; (2) la formation de la lizardite au sein des harzburgites par la circulation de fluides métasomatiques extraits de la plaque plongeante durant la subduction Éocène; (3) la formation de l'antigorite par la circulation de fluides métasomatiques associées à l'exhumation isotherme rapide de l'unité métamorphique du Diahot, provoquant l'advection de chaleur sous l'ophiolite; (4) la formation tardive du chrysotile durant l'obduction par la circulation de fluides météoriques.

Finalement, une fois sa mise en place terminée (à ~34 Ma), nos résultats montrent que l'ophiolite a subi une forte altération supergène due aux conditions climatiques tropicales. Cette altération se manifeste par un processus de latéritisation entraînant le lessivage de la silice, du magnésium et des terres-rares dans les péridotites de la partie superficielle de l'ophiolite. Ces éléments vont être transportés par la percolation des fluides météoriques jusqu'à la semelle serpentineuse où ils s'accumulent et finalement reprécipitent par sursaturation sous la forme de magnésite, de silice amorphe et de talc.

Ainsi, grâce notamment aux développements de nouvelles méthodes analytiques, nous montrons qu'il est possible de retracer l'évolution d'une ophiolite, de sa formation en profondeur jusqu'à son altération en surface.

Mots-clés: Nouvelle-Calédonie, Ophiolite, Péridotite, Serpentinite, Harzburgite, Lherzolite, Fusion partielle, Altération, Terres rares, Microfluorescence X.

Abstract

The New Caledonia ophiolite (Southwest Pacific) is one of the world's largest (500 km long, 50 km wide and 2 km thick). It consists of a large continuous massif occurring in the south of the island and some smaller isolated klippe located along the West coast. The peridotites are mostly harzburgitic, except on the northernmost massifs which are also composed of lherzolites. Emplaced during Eocene, the ophiolite is thrust upon the magmatic Poya terrane, composed of basalts from mid-ocean ridges, back arc basins and ocean islands. This nappe was tectonically accreted from the subducting plate prior and during the obduction of the ultramafic nappe.

Considering petrological, geochemical and mineralogical approaches together with the development of new analytical techniques, our study shows that the New Caledonia ophiolite has been affected during its evolution by multiple magmatic, metamorphic and alteration processes.

The geochemical analysis of the peridotites show that the ophiolite recorded two successive melting processes: (1) a first in a ridge environment during the opening of the South Loyalty Basin from Late Cretaceous to Paleocene. This melting process formed the oceanic basalts of the Poya terrane and their associated residue, the lherzolites composing the northernmost massifs; (2) a second during Eocene in a forearc environment, leading to the genesis of boninitic melts and highly depleted peridotites (*i.e.* harzburgites) that form the bulk of the ophiolite. The occurrence of both styles of melting regime within the same ophiolite can only be explained by a forced inception of subduction at or near an active spreading center.

At the same time of these magmatic events, our results show that the peridotites have been serpentinized in the different environments in which the ophiolite has evolved. We highlight four episodes: (1) formation of lizardite by interaction of the lherzolites with the seawater in a ridge environment during the opening of South Loyalty Basin, (2) formation of lizardite in the harzburgites by metasomatic fluid circulations derived from the subducting slab, during Eocene subduction; (3) formation of antigorite by metasomatic fluid circulations associated with the rapid isothermal exhumation of the metamorphic Diahot terrane, responsible of heat advection below the ophiolite, and (4) formation of chrysotile during the obduction by meteoric fluid circulation.

Finally, after complete obduction (at ~ 34 Ma), our results show that the ophiolite has experienced a strong supergene alteration due to tropical conditions. This alteration is manifested by a laterization process leading to the leaching of silica, magnesium and rare-earth elements in peridotite from the superficial part of the ophiolite. These elements are transported by the percolation of meteoric fluids to the bottom of the ophiolitic sequence in which they accumulate and reprecipitate by supersaturation forming magnesite, amorphous silica and talc.

Thus, thanks to the development of new analytical methods, we show that it is possible to trace the evolution of an ophiolite, from its formation in depth to its alteration at the Earth surface.

Keywords: New-Caledonia, Ophiolite, Péridotite, Serpentinite, Harzburgite, Lherzolite Partial melting, Alteration, Rare earth elements, Microfluorescence X.